UNIVERSITATEA "AL. I. CUZA" IAŞI
FACULTATEA DE BIOLOGIE

Şef de lucrări
MARIA-MAGDALENA ZAMFIRACHE

C.P. III
ZENOVIA OLTEANU

C.P. II Dr.
ALEXANDRINA MURARIU

Asistent
ANIŞOARA STRATU

Coordonator: Prof.univ.dr. TOADER CHIFU

BAZELE PROTECŢIEI MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

Caiet de lucrări practice

316. 141

- 1997 -

II 316. 141

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

UNIVERSITATEA "AL. I. CUZA" IAŞI
FACULTATEA DE BIOLOGIE

Şef de lucrări
MARIA-MAGDALENA ZAMFIRACHE

C.P. III
ZENOVIA OLTEANU

C.P. II Dr.
ALEXANDRINA MURARIU

Asistent
ANIŞOARA STRATU

Coordonator: Prof.univ.dr. TOADER CHIFU

BAZELE PROTECŢIEI MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

Caiet de lucrări practice

29860

EDITURA UNIVERSITĂŢII „ALEXANDRU IOAN CUZA"
IAŞI – 1997

Caietul de lucrări practice a fost analizat de o comisie formată din:

Prof. univ. dr. m.c. al Acad. Române CONSTANTIN TOMA
Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi - Facultatea de Biologie

Conf. dr. DOINA LIANA TOMA - Universitatea Agronomică "Ion Ionescu de la Brad" Iaşi - Facultatea de Agronomie

Conf. dr. COJOCARU DUMITRU - Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi - Facultatea de Biologie

16.09.1997
B.C.U. „M. EMINESCU"
— IAŞI —
ale 796793

504.06 (07615)
Protect. med.
Lipr.

Tehnoredactare computerizată: *MIHAELA-TATIANA BUCŞĂ*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUVÂNT ÎNAINTE,

Prin alcătuirea acestui îndrumător de lucrări practice, ne-am propus să remediem un neajuns resimţit în munca de pregătire individuală a studenţilor facultăţii noastre, atât de la de forma de învăţământ de zi, cât şi de la cea cu scutire de frecvenţă.

Conţinutul ştiinţific al acestui caiet, în succesiunea temelor prezentate, a fost pus de acord cu programa analitică a cursului de ***"Bazele protecţiei mediului înconjurător"*** care figurează în norma didactică a cadrelor didactice din din cadrul Catedrei de Biologie vegetală a Facultăţii de Biologie - Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi.

La alegerea materialului inclus în acest caiet am avut în vedere prezentarea acelor experienţe pentru care există condiţii optime de executare în laboratorul nostru, folosind aparatura şi dispozitivele cu care pot fi dotate toate unităţile de învăţământ superior şi liceal.

La fiecare lucrare - care tratează identificarea şi/sau dozarea cantitativă a diverşilor factori poluanţi din mediul înconjurător - au fost prezentate câteva noţiuni introductive şi principiului metodelor de analiză, indicându-se apoi detaliat aparatura şi materialele necesare, modul de preparare a reactivilor, metoda de lucru propriu-zisă, formele de calcul şi, acolo unde a fost cazul, observaţii în legătură cu aplicabilitatea lor practică.

Metodele de cercetare propuse au fost selectate din bibliografia avută la

dispoziţie, completată cu STAS-urile specifice de funcţionare ale Staţiilor de epurare a apelor orăşeneşti şi reprezintă tehnicile de lucru în laboratoarele care au, prin natura activităţii lor, tangenţe cu problematicile poluării şi protecţiei mediului înconjurător.

Adăugăm în plus experienţa proprie în montarea şi efectuarea acestor lucrări de laborator, experienţa acumulată în cei aproape şapte ani de când îndrumăm activităţile practice cu studenţii facultăţii noastre la această disciplină, garantând în plus buna lor executare şi şansa lor de reuşită.

Fiind prima încercare de a elabora o lucrare de acest gen în domeniu, la facultatea noastră şi, probabil, printre primele, până în prezent, din ţară, ea este fără îndoială susceptibilă de a fi îmbunătăţită. În acest sens, aducem mulţumiri tuturor acelora ce vor semnala eventualele deficienţe ale organizării caietului de lucrări practice prezentat sau ne vor ajuta cu sugestii pentru îmbunătăţirea acestuia.

Prof. univ. dr. T. Chifu

CAPITOLUL I

ORGANIZAREA ŞI DOTAREA LABORATORULUI DE POLUAREA ŞI PROTECŢIA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

1.1. AMENAJAREA ŞI DOTAREA LABORATORULUI

Laboratorul trebuie să fie situat într-un spaţiu liniştit, prevăzut cu instalaţii utilitare (energie electrică, gaze, apă, canalizare) care să permită desfăşurarea activităţii de laborator în condiţii optime.

Ferestrele trebuie să fie mari, pentru a asigura ventilaţia în timp optim.

Este necesară prezenţa, prin construcţie, a **nişelor** prevăzute cu instalaţii de gaz, apă şi scurgere, cu o bună ventilaţie şi menţinere a acestora în bună stare de funcţionare.

Toate lucrările în care se folosesc substanţe sub formă de pulberi, vapori, gaze, soluţii etc. care vor putea pătrunde în aerul din încăperea laboratorului se vor executa sub nişă.

În nişă se vor introduce doar aparatura şi substanţele necesare lucrării respective iar incinta se va păstra în perfectă stare de curăţenie.

Introducerea capului sub nişă este interzisă în tot timpul lucrărilor.

Suprafeţele de lucru nu trebuie încărcate cu vase care conţin substanţe sau materiale toxice, inflamabile sau periculoase.

În **zonele de lucru** este interzisă depozitarea alimentelor, ţigărilor sau altor obiecte care nu au nici o legătură cu lucrările de laborator.

În raport cu spaţiul disponibil şi cu funcţionalitatea dorită, laboratorul va fi înzestrat cu un mobilier adecvat:

* mese de lucru acoperite cu plăci de faianţă, melamină sau linoleum prevăzute cu toate anexele necesare (apă, canalizare, gaze, curent electric);
* dulapuri pentru reactivi şi sticlărie;
* taburete metalice rotative etc.

Laboratorul trebuie utilat cu aparate, instrumente şi sticlărie dintre care unele sunt specifice iar altele sunt comune şi altor laboratoare.

Aparatura de laborator:

* frigidere;
* termostate;
* balanţe (tehnică şi analitică);
* centrifuge şi ultracentrifuge;
* băi de apă şi de nisip;
* pompă de vid;
* pH-metru;
* spectrofotometru;
* refractometre;
* lupe binoculare;
* microscoape;
* cuptor de incinerare;
* autoclav;
* instalaţie Warburg, etc.

Aparatura cu sensibilitate deosebită trebuie amplasată în incinte special amenajate (camere pentru balanţe etc.).

Sticlăria, instrumentele şi materialele de laborator sunt asemănătoare cu cele utilizate în alte laboratoare cu specific biologic (chimnie şi biochimie, fiziologie, hidrobiologie, microbiologie etc.).

1.2. TEHNICA DE LUCRU ÎN LABORATOR ŞI MĂSURI DE SECURITATEA MUNCII

Generalităţi

Înainte de începerea lucrului se aranjează ţinuta de lucru (halat, mănuşi sau ochelari de protecţie etc.) şi se aşează în ordine pe masa de lucru toate materialele necesare.

Lucrările practice trebuie executate numai cu cantităţile şi concentraţiile de substanţe strict necesare, precis cântărite şi măsurate, cu respectarea condiţiilor indicate în referatele de specialitate puse la dispoziţia studenţilor.

Înainte de punerea în exploatare a unei instalaţii de laborator sau de începerea lucrului la un aparat, ***studentul trebuie să cunoască principiul şi modul de funcţionare al instalaţiei sau aparatului precum şi ordinea operaţiilor ce se vor executa.***

Nu este permis ca sticlele cu reactivi şi soluţii să fie lăsate deschise pe mese sau să se schimbe dopurile de la un vas la altul. Fiecare sticlă va purta etichetă pe care va fi inscripţionată corect formula substanţei conţinute. În

momentul utilizării reactivilor se va evita prelingerea conţinutului peste etichete.

Lucrările de laborator se vor executa numai în vase perfect curate, păstrate în condiţii de ingienă corespunzătoare.

Este interzisă mirosirea şi gustarea substanţelor şi a soluţiilor de lucru. În cazul substanţelor toxice volatile, vasul se ţine la distanţă iar vaporii degajaţi se apropie de nări prin mişcarea mâinii.

În timpul desfăşurării lucrărilor nu este permisă aplecarea asupra vasului în care s-a turnat sau în care fierbe un lichid oarecare; de asemenea, nu este permisă înclinarea vasului către manipulant.

Pipetarea soluţiilor de substanţe toxice şi a lichidelor infestate se face cu pipete prevăzute cu bulă de siguranţă şi în mod obligatoriu cu para de cauciuc pentru aspiraţii.

Reuşita muncii de laborator depinde în mare măsură de grija cu care este curăţat şi sterilizat materialul de lucru.

Membrii echipelor de lucrări practice trebuie să păstreze la locul de muncă o poziţie normală a corpului şi să mânuiască în mod corect ustensilele de lucru, aparatura şi materialele de lucru.

Ei trebuie să respecte toate regulile de igienă şi pază contra incendiilor la locul de muncă iar în timpul pauzelor toate prevederile regulamentare de ordine interioară cu privire la circulaţia, staţionarea, fumatul şi consumul alimentelor în interiorul laboratorului şi al holurilor.

Manipularea sticlăriei

Vasele de sticlă utilizate la determinările practice nu trebuie să prezinte zgârieturi, plesnituri, ştirbituri, bule de aer incluse în masa sticlei sau alte

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

defecţiuni. Încălzirea acestora se face cu precauţie, pe băi de apă sau nisip ori pe site cu azbest agitându-se continuu conţinutul. Nu se va îndrepta flacăra mai sus de nivelul lichidului. Aparatura şi sticlăria puse la încălzit se supraveghează permanent pe toată durata încălzirii.

Fiecare vas sau aparat care este încălzit va fi manipulat cu grijă utilizându-se, după caz, mănuşi de bumbac sau azbest, cleşte de lemn sau cleşte metalic.

Eprubetele în care se încălzesc substanţele chimice se vor ţine îndreptate cu gura spre afară, nu spre sine sau spre vecinii de laborator. Eprubeta se va încălzi pe toată suprafaţa nu numai la fund.

Vasele de sticlă cu lichide fierbinţi nu se vor aşeza pe suprafeţe reci, ci numai pe suprafeţe protejate (cu azbest de exemplu) pentru a se evita şocul termic.

Manipularea dispozitivelor de încălzit

La utilizarea becului de gaz se vor respecta următoarele reguli:

- pentru aprinderea flăcării se aprinde mai întâi chibritul în dreptul orificiului de ieşire a gazului apoi se deschide treptat robinetul de gaz;
- dacă becul de gaz se aprinde în interior, se inchide imediat robinetul de la conducta de gaz;
- este interzisă aprinderea becurilor de gaz cu bucăţi de hârtie răsucită;
- nu se lasă niciodată becuri de gaz aprinse nesupravegheate;
- înainte de părăsirea laboratorului se controlează gazul.

Manipularea aparatelor de laborator cu acţionare electrică

În dreptul fiecărui aparat se vor afişa instrucţiunile specifice de funcţionare şi manipulare care trebuie respectate de întreg personalul laboratorului.

Aparatele cu acţionare electrică trebuie montate şi exploatate în aşa fel încât să fie prevenite electrocutările, arsurile, incendiile şi exploziile.

Aparatele de încălzire electrică (cuptoare, etuve, băi electrice) trebuie aşezate pe mese protejate cu tablă de oţel şi acoperite cu foi de azbest.

Nu este admisă legarea mai multor aparate electrice la o singură priză sau legarea la reţea în absenţa fişei.

Aparatele la care se observă scântei sau care prezintă scurtcircuitări nu vor fi utilizate decât după remedierea defecţiunii.

Conectarea aparatelor electrice la reţea se va face respectând riguros condiţiile de voltaj indicate pe aparatul respectiv.

Este interzisă utilizarea aparatelor electrice din laborator cu mâna umedă.

La terminarea lucrărilor se deconectează aparatura electrică de la reţea, cu excepţia aparaturii electrice speciale (termostat, frigider etc.).

Manipularea substanţelor toxice, caustice şi inflamabile

Experienţele care necesită ca reactivi acizi concentraţi, substanţe corozive, toxice sau inflamabile se execută numai în nişa aflată în stare de funcţionare (cu sistemul de ventilaţie în funcţiune), utilizând mănuşi şi ochelari de protecţie.

La diluarea acidului sulfuric concentrat **se toarnă acidul în apă şi nu invers**, încet, sub agitare, utilizând vase rezistente la şocuri termice, deoarece reacţia este puternic exogenă.

Soluţia de amoniac, acid clorhidric şi azotic concentrat se toarnă **numai sub continuă ventilaţie de aer.**

Experienţele care necesită brom se execută numai sub nişă, folosind ochelari şi mănuşi de protecţie. La turnare se va scoate foarte atent picătura din gâtul flaconului pe marginea vasului, deoarece bromul se prelinge pe sticlă şi poate provoca arsuri greu vindecabile.

Se cere o deosebită atenţie în manipularea diferitelor lichide:

* **cu acţiune narcotică şi toxică** - cloroformul, eterul etilic;
* **cu acţiune de dereglare a sistemului nervos** - alcoolul metilic;
* **cu acţiune de dereglare a metabolismului** - hidrocarburile clorurate;
* **puternic inflamabile** - eterul etilic, eterul de petrol, benzenul etc.

Nu se vor păstra în vase de sticlă cantităţi de lichide inflamabile mai mari de 1 litru; încălzirea în laborator a acestora se face în mod curent în vase metalice, în cantităţi de până la 5 litri.

Dacă se varsă accidental o cantitate oarecare de lichid inflamabil se întrerup brusc toate sursele de foc. Lichidul vărsat se şterge cu o cârpă şi se colectează într-un balon cu dop.

În cazul aprinderii unui lichid inflamabil, se acţionează în linişte şi fără panică, urmărind stingerea becurilor de gaz, şi deconectarea aparaturii electrice de la reţea, acoperirea flăcării cu o pătură sau cu nisip, evacuarea din încăpere

a tuturor vaselor cu substanţe inflamabile, iar în caz de nereuşită a localizării şi stingerii incendiului anunţarea pompierilor asupra producerii incendiului şi a produselor care au luat foc.

Alcoolul şi alte substanţe lichide solubile în apă se pot stinge cu stingătoare cu spumă chimică, dioxid de carbon sau tetraclorură de carbon.

În cazul incendierii îmbrăcămintii este indicată stingerea prin acoperirea cu o pătură, şi oprirea deplasării persoanei prin alergare.

Distrugerea lichidelor inflamabile nerecuperabile, miscibile cu apa, se face prin aruncare la canal şi amestecarea lor cu o cantitate de apă care să asigure o diluare corepunzătoare.

Lichidele inflamabile nemiscibile cu apa sau cu subtanţe toxice în conţinut nu se vor arunca la canal şi se vor împrăştia pe un teren viran.

1.3. ACCIDENTE SURVENITE LA LOCUL DE MUNCĂ

Prin natura lucrărilor practice în laboratorul de poluare şi protecţie a mediului înconjurător, în caz de nerespectare a normelor de lucru şi de securitate a muncii prezentate anterior, pot surveni următoarele accidente:

a) **Intoxicaţii** datorate pătrunderii unor substanţe toxice în organism pe calea aparatului respirator, prin tubul digestiv sau prin piele.

Intoxicaţiile pot fi:

* **acute** - când toxicul pătrunde într-un timp scurt şi în cantitate ce depăşeşte doza limită;
* **cronice** - prin cumularea unor doze mici şi repetate în timp.

b) **Arsuri** - produse fie prin contact termic, fie cu substanţe caustice;

c) **Traumatisme** - provocate de explozii (de butelii, de vase sub presiune), tăieturi cu sticlă sau loviri;

d) **Electrocutări** - ce pot surveni la mânuirea defectuoasă a aparatelor cu izolaţie necorespunzătoare sau lipsite de împământare;

e) **Boli transmisibile** - datorită înghiţirii sau inhalării produselor infectate sau prin contact;

f) **Iradieri** - provocate de izotopi radioactivi.

1.4. MĂSURI DE PRIM-AJUTOR

În caz de accident, personalul laboratorului trebuie să fie capabil să dea celui accidentat ajutorul de urgenţă.

Astfel, în caz de arsuri termice, superificiale sau profunde se recomandă pansamente cu alcool 60°. În caz de arsuri produse de substanţe chimice se spală plaga cu multă apă, după îndepărtarea în prealabil a îmbrăcămintei, apoi se va proceda după cum urmează:

* la arsuri produse de acizi se va spăla plaga cu o soluţie de **bicarbonat de sodiu 2%**;

* la arsuri produse de substanţe alcaline plaga se va spăla cu o soluţie de **acid boric sau acetic de 2%**;

* plăgile produse de brom se vor spăla cu benzen, sau cu o soluţie concentrată de tiosulfat de sodiu.

Când substanțele chimice au pătruns în ochi se va spăla ochiul cu apă multă, apoi se vor face spălături utilizând un pahărel special pentru spălat ochii.

În cazul înghițirii unor acizi puternici sau baze se vor introduce în stomac substanțe neutralizante: bicarbonat de sodiu sau acid acetic. Dacă a survenit intoxicația, accidentatul va fi scos din încăpere și va fi culcat într-o cameră unde i se înlătură îmbrăcămintea din jurul toracelui și gâtului spre a-i ușura respirația. În caz că nu mai respiră, i se va face respirație artificială, cea mai indicată fiind cea gură la gură.

În caz de electrocutare se întrerupe rapid curentul electric și se scoate cât mai repede accidentatul din zona respectivă. În caz că nu se poate întrerupe curentul electric, nu se pune mâna direct pe accidentat, ci cu ajutorul unor obiecte de îmbrăcăminte uscată se apucă bolnavul și i se face respirație artificială. Bolnavul va fi apoi transportat la spital.

În cazul rănilor provocate de obiecte tăioase care pot conține agenți etiologici ai unor boli se lasă rana să sângereze bine și se bandajează cu tinctură de iod sau se aplică pulberi, unguente, soluții de sulfamide.

BCU IASI CENTRALA

CAPITOLUL II

POLUAREA APEI

2.1. DETERMINĂRI FIZICE ŞI FIZICO-CHIMICE ALE APEI

Consideraţii generale

A. Clasificarea apelor

APA este una dintre substanţele cele mai răspândite în natură, prezentându-se sub formă de: apă liberă, apă de cristalizare şi apă de constituţie.

Sub formă liberă, se găseşte atât ca apă pură cât şi în celulele plantelor şi animalelor; ca apă de cristalizare se găseşte în unele substanţe formând cristalohidraţi ca de exemplu: $MgSO_4.7H_2O$; iar ca apă de constituţie se găseşte în compoziţia moleculelor unor substanţe, ca hidroxidul de calciu.

Apele de suprafaţă sunt mai mult sau mai puţin impurificate, după terenul prin care curg şi, sub acţiunea oxigenului, microorganismelor şi algelor, manifestă o tendinţă de autopurificare, care este cu atât mai mare cu cât volumul apei este mai mare şi curgerea mai rapidă.

În ceea ce priveşte apele subterane, în anumite împrejurări, acestea ies la suprafaţă sub formă de: izvoare reci sau calde, conţinând în disoluţie cantităţi mai mari sau mai mici din sărurile rocilor prin care au trecut; dintre acestea, o parte sunt folosite ca ape minerale, iar o altă parte ca ape potabile, menajere şi

industriale.

Cele două tipuri de apă, **de suprafaţă şi de profunzime**, se diferenţiază între ele printr-o serie de caractere fizice (temperatură, turbiditate, culoare, miros, gust) cât şi prin compoziţia lor chimică.

Apele naturale, spre deosebire de apa pură conţin în dizoluţie o serie de gaze, substanţe minerale, substanţe organice, şi anume:

* **gazele** sunt reprezentate de oxigen (provenit din aerul atmosferic şi procesele de fotosinteză) şi de dioxidul de carbon (provenit din oxidarea substanţelor organice, respiraţia populaţiei acvatice şi unele procese geochimice);

* **substanţele minerale** sunt reprezentate de o serie de anioni şi cationi care prezintă o deosebită importanţă din punct de vedere al influenţei lor asupra organismului;

* **substanţele organice**, care se găsesc în stare dizolvată, coloidală sau în suspensie, provin din descompunerea florei şi faunei acvatice sau ca impurităţi provenite din apele uzate.

Din punct de vedere al purităţii şi folosirii ei, apa naturală poate fi clasificată în: apă potabilă, apă industrială şi apă reziduală.

APA POTABILĂ este apa care îndeplineşte anumite condiţii fizico-chimice şi igienico-sanitare care-i permit să poată fi folosită în alimentaţie fără periclitarea sănătăţii. Ea joacă un rol deosebit de important în organism, cerinţele de apă ale unui organism matur fiind de circa 35 g apă/zi/kg corp.

APA INDUSTRIALĂ este o apă mai mult sau mai puţin pură, după natura industriei şi scopul urmărit.

Printre elementele conţinute în dizoluţie de către apele naturale, care pot prezenta inconveniente serioase pentru industrie, se studiază îndeosebi: gazele

dizolvate, materiile în suspensie şi ionii Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} şi Cl^{-}, un accent deosebit trebuind să se pună pe reducerea densităţii acestora, pentru a se evita o serie de inconveniente foarte serioase datorate depunerii de crustă (piatră). Aceasta poate provoca, pe de o parte, corodarea şi uzura rapidă a agregatelor, iar pe de altă parte, datorită fenomenului de calefacţie, poate provoca accidente serioase soldate chiar cu explozia agregatului.

De aceea, este necesar să se facă un control continuu şi riguros al întregului circuit al apei folosită în industrie.

APA REZIDUALĂ este apa deja folosită, provenită din industrie şi gospodării sau din scurgerea apelor meteorice. Astfel de ape, care conţin materii organice în descompunere, substanţe toxice şi microbi patogeni, este interzis a fi deversate în bazinele naturale de apă (râuri, fluvii, lacuri etc.) înainte de a fi purificate.

B. Poluarea apei

Pentru a aprecia gradul de poluare al apei este necesar să definim puritatea ei; noţiunea de puritate a apei este însă relativă.

Potabilitatea apei sau în general calităţile optime ale apei ca factor de mediu nu corespund purităţii chimice maxime, ci este o problemă de echilibrare a componentelor sale chimice, fizice şi biologice.

La apele industriale întâlnim aceleaşi probleme de echilibrare, în funcţie de necesităţile specifice ale industriei vizate.

După definiţia dată de O.N.U. "poluarea apei reprezintă modificarea în mod direct sau indirect a compoziţiei apei normale, ca urmare a activităţii omului într-o astfel de măsură încât împietează asupra tuturor folosinţelor

la care apa ar putea servi în tarea ei naturală".

Poluarea apei se poate produce pe multiple căi. O poluare în adevăratul sens al cuvântului se produce prin aportul reziduurilor industriale, care pot fi multiple şi foarte diversificate:

* **particule solide** (fibre lemnoase, substanţe de origine animală, resturi minerale);
* **produşi chimic anorganici** (săruri de Fe, Zn, Cr, cianuri, săruri amoniacale etc.);
* **produse ale industriei metalurgice** (ape acide, sulfuri, cloruri, cianuri);
* **produşi chimici organici** (gudroane, uleiuri, coloranţi, materii plastice, reziduuri de la abatoare, detergenţi etc.);
* **substanţe radioactive.**

C. Analiza apei

Analiza apelor se realizează în vederea stabilirii caracteristicilor organoleptice, fizice, chimice şi biologice. În funcţie de folosinţă, apa trebuie să îndeplinească anumite cerinţe. Cerinţele de calitate pentru apa potabilă se găsesc înscrise în normele STAS specifice. Aceste norme nominalizează calităţile cerute pentru a declara o apă potabilă.

Alte norme STAS stabilesc parametrii specifici pentru apele reziduale. În acelaşi mod sunt stabilite norme pentru apele tehnologice industriale, pentru apele de răcire şi de încălzire, pentru apele folosite în sistemul de irigaţii, precum şi pentru cele minerale şi curative.

Pentru analiza apei putem folosi un ansamblu de tehnici caracteristice,

fizice, chimice, biologice (microbiologice, ecologice etc.).

Parametrii ce urmează a fi analizati se stabilesc în funcţie de scopul analizei. În unele cazuri sunt suficiente numai datele furnizate de analiza chimică. În alte cazuri, se impune şi o analiză microbiologică, iar pentru a stabili caracteristicile unui bazin acvatic trebuie să procedăm şi la o analiză ecologică. Atunci când se cercetează noi surse de apă sau când se întocmesc studii în vederea epurării apelor destinate centrelor populate, urbane sau rurale, sau în cazul unor industrii care necesită atât apă potabilă cât şi apă industrială, trebuie să se facă analize complexe atât fizico-chimice cât şi biologice.

Pentru controlul calităţii apelor se pot face următoarele categorii de analize:

* analize curente: pentru a urmări parametrii care condiţionează folosirea unei anumite categorii de ape;
* analize complete: când se urmăresc toţi parametrii pentru a verifica toate aspectele calităţii apei:
* analize speciale: impuse de anumite cerinţe practice, caracteristice, când se urmăresc numai anumiţi parametri semnificativi pentru cercetările întreprinse.

După cum am anticipat, putem deosebi mai multe metode de analiză a apelor. Însă, pentru a putea surprinde toate caracteristicile unui bazin acvatic sau ale unui anumit tip de apă trebuie să se folosească toate metodele într-un mod unitar.

Pentru analiza organoleptică se folosesc metodele standardizate.

Analiza fizică presupune măsurarea unor caracteristici privind: culoarea, transparenţa, temperatura, suspensiile sau aflarea unor compuşi în soluţie, radioactivitatea (alfa, beta, gamma).

Analiza chimică presupune determinarea componentelor prezente în mod natural în ape sau apărute ca urmare a poluării acestora cu diferite substanţe de diferite naturi.

Analiza biologică constă în cercetarea calitativă şi cantitativă a hidrobionţilor care intră în structura biocenozelor.

D. Recoltarea şi conservarea probelor de apă

Având în vedere faptul că valoarea rezultatelor unei analize depinde de modul de recoltare al probei, este indicat ca, pe cât posibil, operaţia de recoltare să fie efectuată de persoane calificate.

La recoltarea probelor de apă se vor avea în vedere următoarele condiţii:

* recipientele folosite pentru recoltare să fie confecţionate din materiale inerte pentru a nu influenţa compoziţia şi calitatea apei (flacoane de sticlă sau polietilenă prevăzute cu dop rodat sau închise ermetic, spălate în prealabil cu amestec sulfocromic şi detergenţi, clătite cu apă distilată şi uscate);

* în cazuri speciale, când este necesar ca proba de apă să-şi păstreze temperatura din momentul recoltării, se pot folosi termosuri cu dopuri de cauciuc sau de plută;

* proba recoltată să fie reprezentativă, să poată indica date de calitate a apei la locul şi momentul recoltării;

* volumul apei prelevate să fie suficient de mare, astfel încât să fie posibilă reluarea analizei în cazul în care rezultatele nu sunt concludente. O probă finală are cel puţin 2 litri şi se alcătuieşte din mai multe probe elementare, luate la intervale regulate în decurs de 12-24 ore/la 2 ore, care după ce se

amestecă bine se reduc treptat prin metoda sferturilor până la 2 litri. La recoltare, vasele trebuie perfect umplute;

* În cazul în care analizele nu se fac pe loc trebuie luate măsurile necesare pentru conservarea apei, deci pentru păstrarea caracteristicilor ei inițiale. În acest scop, de la caz la caz, se adaugă acizii minerali ce impiedică depunerea unor ioni catalitici prin hidroliză (Al^{+++}, Fe^{++}, Cu^{++}, Mn^{++}), acetat de cadmiu pentru a fixa hidrogenul sulfurat (H_2S), hidroxidul de sodiu (NaOH) pentru a fixa sulfiții, cianurile și fenolii, tiosulfat pentru conservarea bacteriilor, formol pentru analiza biologică sau pentru fosfați etc.;

* Dacă este vorba de analiza unor gaze dizolvate în apă, nu sunt permise transferări de probe dintr-un vas într-altul în contact cu aerul atmosferic, ci doar prin sifonare;

* Modul de efectuare a recoltării este în funcție de sursa de apă. În cazul când recoltarea apei se face de la un robinet, se lasă să curgă în prealabil câteva minute, iar dacă se face din **apele curgătoare**, proba se ia de la o distanță cât mai mare de maluri, de obicei, din firul apei. Când se recoltează **apa din fântâni**, sau când ne interesează **apa de la o anumită adâncime** se folosesc vase sau sticle speciale montate într-un suport de plumb, fiind prevăzute cu un dop de cauciuc în care este fixat un inel de care se leagă o sfoară; cu ajutorul unei sfori mai groase pe care se găsesc marcate lungimile în metri și centimetri, se lasă dispozitivul la adâncimea dorită și se trage dopul cu sfoara respectivă, când sticla se umple cu apă. În cazul **apelor stătătoare** (bazine, lacuri, iazuri) când compoziția acestora nu ete omogenă, se recoltează probe, concomitent, de la diferite adâncimi; de obicei, recoltarea se face din locurile în care se observă o dezvoltare abundentă de alge, sau, în cazul bazinelor de scurgere, recoltarea probei se face în apropierea locului de ieșire a apei. În cazul **izvoarelor cu jgheab**, proba se recoltează direct de la jgheabul de scurgere, sau prin sifonare

cu un tub de cauciuc. În cazul apelor industriale şi reziduale, este indicat să se ţină seama de felul industriei de la care provine apa, debitul ei, ora şi frecvenţa deversărilor etc. Recoltarea apei se va face atât la punctul de deversare cât şi din diferite alte puncte de pe traseu. În cazul poluării unei surse subterane, se recoltează proba de apă din apele care o alimentează;

* Fiecare probă recoltată va fi însoţită de o fişă ce va fi anexată şi care va consemna date mai importante: locul şi data recoltării, modul de recoltare, şi eventual de conservare utilizat, adâncimea de la care s-a recoltat proba, condiţiile meteorologice şi momentul recoltării etc.

E. Analiza fizico-chimică a apei

Analiza fizico-chimică are drept scop să furnizeze informaţii asupra calităţii apei, a gradului de poluare a apelor uzate şi asupra condiţiilor în care trebuiesc tratate acestea, respectiv folosite.

Analiza apei se execută după un plan bine stabilit, ţinând cont de sensibilitatea mai mare sau mai redusă a proprietăţilor şi componenţilor apei. În acest sens, unele determinări se fac la locul de recoltare: determinările organoleptice (gust, miros), determinarea temperaturii, fixarea oxigenului dizolvat şi a hidrogenului sulfurat, determinarea clorului rezidual, a bioxidului de carbon liber şi agresiv, determinarea pH-ului.

Alte determinări se fac în primele patru ore de la recoltare, dacă apele nu au fost conservate: determinarea turbidităţii, a suspensiilor, determinarea reziduului fix, determinarea fosfaţilor, a oxidabilităţilor (CCO), a formelor de azot, determinarea fierului, a durităţii temporare (carbonatată), a manganului.

Determinările care se efectuează în primele 24 ore de la recoltarea

probelor sunt: determinarea alcalinității și aciditații, determinarea durității totale, a calciului și a magneziului, determinarea fluorului.

Celelalte determinări se vor efectua în funcție de stabilitatea substanțelor respective în apă.

2.1.1. Determinarea proprietăților organoleptice

A. Aspectul

Se efectuează observații cu ochiul liber asupra probelor de apă introduse în vase din sticlă incoloră.

În felul acesta se poate observa dacă apa conține suspensii, dacă este opalescentă, tulbure sau colorată (datorită suspensiilor sau datorită dizolvării unor substanțe).

B. Mirosul

Generalități: apa potabilă nu trebuie să aibă miros caracteristic. Unele substanțe poluante imprimă apei un miros particular făcând-o improprie consumului. Cauza principală a mirosului particular al apei se datoreează prezenței substanțelor chimice, mai ales organice, insecticidelor și fertilizatorilor ce se folosesc în agricultură, algelor, precum și unor substanțe adjuvante ce se adaugă detergenților. Algele imprimă apei miros aromatic și de pește (diatomeele și flagelatele pigmentate) sau miros de iarbă (algele verzi și albastre). Materialul odorizant este reținut în cea mai mare parte în celulele algelor după moartea

acestora. În urma distrugerii pereţilor celulei şi mai ales la pH acid substanţele odorizante sunt eliberate în mediul apos.

Datorită unor cauze multiple (naturale sau poluante) apele pot avea mirosuri variate, codificate prin simbol:

- A = aromatic;
- B = balsamic;
- Cl = clorurat;
- H = hidrocarbură;
- Cm = medicamentos;
- S = sulfurat;
- P = pământos;
- F = fecaloid;
- M = mucegai;
- V = vazos.

Principul metodei: determinarea mirosului se face la locul de recoltare sau în camere lipsite de orice miros particular, efectuându-se determinări calitative şi cantitative.

Determinarea calitativă constă în compararea mirosului probei de apă cu un miros cunoscut.

Materialul necesar:

- cilindru gradat de 250 ml;
- sticlă de ceas;
- baie de apă;
- termometru.

Modul de lucru: într-un cilindru de 250 ml se introduc aproximativ 150 ml de apă, se acoperă cu sticlă de ceas şi după câteva mişcări de rotaţie a cilindrului se ridică sticla de ceas şi se respiră aerul din cilindru. Se încălzeşte apoi cilindrul acoperit cu sticla de ceas, la 60°C pe baia de apă, după care se

respiră din nou aerul din cilindru, după îndepărtarea sticlei de ceas. Notarea mirosului se face comparându-l cu un miros cunoscut (aromatic de iarbă, mucegai, peşte, hidrogen sulfurat, de medicament, lemn umed, miros de baltă, miros nedefinit).

Exprimarea cantitativă a mirosului se face după gradul de intensitate conform tabelului de mai jos:

Exprimarea cantitativă a mirosului şi gustului apei

MIROSUL ŞI GUSTUL	INTENSITATEA	GRADUL
Fără miros şi gust	inodor	0
Perceptibil (numai de cercetător şi experimentat)	foarte slab	1
Perceptibil (de un consumator obişnuit)	slab	2
Net perceptibil	perceptibil	3
Suficient de puternic pentru a face apa neplăcută	pronunţat	4
Puternic încât nu se poate consuma	foarte puternic	5

C. Gustul

Generalităţi: apa potabilă trebuie să aibă un gust plăcut. Gustul particular al apei este determinat de prezenţa sărurilor minerale şi a substanţelor

organice prezente în apă când acestea depăşesc anumite limite. Astfel, concentraţii crescute de fier în apă imprimă un gust metalic, calciul dă gust sălciu; magneziul gust amar şi clorurile un gust sărat. Poluarea apei cu conţinut intestinal dă acesteia un gust dulceag respingător, cu urină dă gust sărat, iar cu substanţe vegetale dă un gust de pământ, flori, peşte etc. Actinomicetele sunt microorganisme unicelulare filamentoase care sunt larg răspândite în sol şi apă şi care imprimă apei un gust de pământ. Apele care se supun dezinfecţiei prin clor, în prezenţa unor cantităţi foarte mici de fenoli, capătă gust medicamentos prin formare de clor-fenol.

S-a observat un sinergism între unele substanţe care produc gustul şi mirosul apei, astfel că pragul unui amestec de astfel de substanţe este mai mare decât al fiecărui component separat.

Principiul metodei: aprecierea gustului apei se face de către persoane dotate cu fineţe a simţului gustativ. Sunt excluşi fumătorii, consumatorii de alcool şi persoanele care consumă apa supusă analizei în mod curent.

Determinarea gustului se face la locul de recoltare şi numai în cazul în care nu există nici un pericol de contaminare microbiană, virotică sau de intoxicare.

Gustul se determină calitativ şi cantitativ. Determinarea calitativă constă în compararea gustului apei cu un gust cunoscut.

Modul de lucru: înainte de determinarea gustului operatorul îşi va clăti gura cu apă lipsită de miros sau de gust. Se ia apoi în gură o cantitate mică din apa de analizat şi se trece dintr-o parte în alta, apoi se aruncă. Se mai ia încă o dată o cantitate mică din apă şi se ţine, în partea interioară a gurii, în contact cu papilele gustative ale limbii, fără a se agita, timp de 5-10 secunde, se înghite apoi

uşor, după care, imediat după deglutiţie, rămâne un gust. Notarea gustului se face comparându-l cu un gust cunoscut (sărat, amar, dulce, acru, special).

Exprimarea cantitativă a gustului apei se face după gradul de intensitate conform tabelului de mai sus.

2.1.2. Determinarea proprietăţilor fizice ale apelor

Proprietăţile fizice ale apei sunt reprezentate de acele caracteristici care acţionează evident şi care au la bază metode obiective de determinare. Ele ,includ şi caracteristici care acţionează evident asupra organelor de simţ, dar care nu se determină exclusiv cu ajutorul organelor de simţ.

Ca şi proprietăţile organoleptice, proprietăţile fizice în cea mai mare parte determină efecte psihice care pot conduce la acţiuni limitative ale folosirii apei respective. Proprietăţile fizice însă, tocmai datorită caracterului lor obiectiv, au o valoare mult mai ridicată în ceea ce priveşte evidenţierea procesului de poluare. Astfel, culoarea apei poate evidenţia prezenţa în cantitate crescută a unor poluanţi solubili în apă, în timp ce turbiditatea arată prezenţa unor substanţe insolubile. Chiar şi temperatura apei poate fi un indicator indirect de poluare, mai ales pentru apele subterane, unde se ştie că temperatura este constantă. Variaţii ale acestui indicator însă, paralel cu variaţiile temperaturii aerului, indică existenţa unei comunicări cu exteriorul şi deci posibilitatea de pătrundere în sursa de apă a poluanţilor din afară. Mai mult chiar, în ultimul timp datorită pătrunderi în apele naturale a unor ape reziduale calde, se vorbeşte din ce în ce mai mult despre poluarea termică a apelor. Temperatura este, în acest caz, un indice direct de poluare a apei, mai ales a celei de suprafaţă. Temperatura însă poate exercita

şi efecte nocive asupra omului. Astfel, apa rece (sub 5°C) produce scăderea rezistenţei locale cu favorizarea faringitelor, traheitelor, bronşitelor etc., iar apa caldă (pete 17°C) are gust neplăcut, nu satisface setea, iar uneori produce chiar senzaţia de greaţă şi vomă.

În cadrul proprietăţilor fizice ale apei este cuprinsă şi radioactivitatea, care însă nu face obiectul prezentei lucrări deoarece caracteristicile sale deosebite şi metodele de determinare sunt cu totul aparte.

A. Temperatura

Generalităţi: temperatura apelor de suprafaţă variază în funcţie de temperatura aerului, în timp ce temperatura apelor de profunzime este constantă.

Principiul metodei: citirea indicaţiilor unui termometru gradat în zecimi de grad după introducerea lui în apa de analizat.

Materialul necesar:

- termometru gradat în zecimi de grad;
- vas izoterm de 5-10 litri.

Modul de lucru: Determinarea temperaturii apei potabile se face după metoda STAS-6324-61. Conform acestei metode, temperatura apei se măsoară la locul recoltarii, dacă permit condiţiile locale. În caz contrar, se recoltează o probă de 1-2 litri apă şi se stabileşte temperatura imediat după recoltare. Pentru aceasta este necesar ca vasul în care se ia proba să fie adus la temperatura apei de analizat. Aceasta se poate realiza fie prin introducerea vasului în bazinul de apă respectiv, fie prin repetarea probei. Vasul cu apă trebuie să fie ferit de

influenţa razelor solare sau de alte surse de încălzire sau răcire.

Se măsoară şi temperatura aerului cu ajutorul unui termometru obişnuit de laborator. Acesta se suspendă cu ajutorul unei sfori de un suport astfel încât să fie supus unor influenţe termice diferite. Citirea se face după 4-5 minute de suspendare.

Măsurarea temperaturii apei se face tot cu un termometru obişnuit de laborator, care este de asemenea legat cu o sfoară. Pentru măsurarea temperaturii apei de la suprafaţa bazinelor acvatice se pot folosi şi termometre de baie sau termometre închise într-un suport de lemn pentru a se menţine în stare de plutire.

Pentru măsurarea temperaturii la adâncimi diferite se pot folosi termografe, termometre reversibile, precum şi termometrul de minimum şi maximum. Navele de cercetare au o aparatură specială pentru determinarea temperaturii la mari adâncimi. Termometrele sunt închise în butelii pentru recoltarea probelor, iar înregistrarea valorilor termice se realizează automat.

B. Culoarea

Generalităţi: Apa poate avea două feluri de culori: una aparentă, datorită suspensiilor solide şi alta reală, datorită susbstanţelor dizolvate. Prima, nu se determină ci se elimină prin centrifugarea suspensiilor. Ultima, se determină prin compararea cu o serie de plăcuţe colorate din sticlă (pe teren).

În general, o apa pură este absolut incoloră dacă grosimea stratului examinat este mică. În schimb, efectuând observaţii asupra unei cantităţi masive de apă, chiar dacă este pură, se constată că aceasta este verzuie sau cu o tentă albastră, din cauza reflexelor multiple ale vegetaţiei sau cerului.

Apele mai pot avea şi alte tente de culoare, şi anume: galbenă (datorită

conţinutului în materii organice), galben-roşcată (datorită conţinutului de turbă), galben-brună (datorită conţinutului de argilă coloidală), roşcată sau verde (datorită algelor). De asemenea, ionii de fier pot colora apa în galben, iar ionii de Cu în albastru.

Determinarea culorii se poate face calitativ şi cantitativ.

a) Metoda calitativă

Principiul metodei: culoarea apei se compară cu culoarea apei distilate.

Materialul necesar: tuburi colorimetrice.

Modul de lucru: într-un tub colorimetric se introduce proba de apă iar în alt tub identic cu primul se introduce apa bidistilată. Se compară culoarea apei-probă faţă de apa bidistilată privind pe verticală pe un fond alb. Se notează culoarea observată a probei de apă comparativ cu apa bidistilată (galben, galben-verzui etc.).

b) Metode cantitative

Principiul metodei: coloraţia apei se compară cu o scară colorimetrică preparată din soluţie de platino-cobalt sau bicromat-cobalt.

METODA CU PLATINO-COBALT

Reactivi şi material necesar:

* tuburi colorimetrice;

* soluţie de platino-cobalt: se prepară din 1,245 g cloro-platinat de potasiu (K_2PtCl_6), 1 g de clorură de cobalt ($CoCl_2.6H_2O$) şi 100 ml acid clorhidric. Se dizolvă cloro-platinatul de potasiu şi clorura de cobalt în câţiva ml apă bidistilată într-un balon cotat de 1.000 ml. Se adaugă 100 ml acid clorhidric concentrat şi se aduce apoi la semn cu apă bidistilată. Culoarea acestei soluţii corespunde la 500 grade culoare. Soluţia se poate păstra la rece timp de 1 an.

Modul de lucru: se iau 100 ml din apa de analizat şi se introduc într-un tub colorimetric apoi se compară culoarea cu o scară de etalonare preparată după tabelul de mai jos:

Soluţie de platino-cobalt	ml	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Apă bidistilată	ml	100	98	96	94	92	90	88	86	84
Grade de culoare		0	10	20	30	40	50	60	70	80

Culoarea se exprimă în grade de culoare. Un grad de culoare reprezintă coloraţia produsă de o soluţie care conţine 1 mg platină/dm^3 sub formă de ioni de cloro-platinat.

METODA CU BICROMAT-COBALT

Reactivi:

* **soluţia I:** se cântăresc 0,0875 g bicromat de potasiu uscat în prealabil timp de 24 ore la etuvă la 105°C şi apoi ţinut la exicator şi 2 g sulfat de cobalt ($CoSO_4.7H_2O$), care se introduc într-un balon cotat de 1.000 ml dizolvându-se în câţiva ml apă bidistilată. Se adaugă 1 ml acid sulfuric concentrat

(H_2SO_4) şi apoi se completează volumul până la semn, cu apă bidistilată;

* **soluţia II:** într-un balon cotat de 1.000 ml se introduc aproximativ 500 ml apă bidistilată şi 1 ml acid sulfuric concentrat (H_2SO_4) şi apoi se completează volumul până la semn, cu apă bidistilată.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat limpede se introduc într-un tub colorimetric şi se compară cu scara de etalonare preparată după schema de mai jos:

Soluţia I	ml	0	1	2	3	4	5	6	7	10	12	14	16
Soluţia II	ml	100	99	98	97	96	95	94	93	90	88	86	84
Grade de culoare		0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

Observaţie: dacă apa de analizat este tulbure se lasă scurt timp să se sedimenteze sau se centrifughează înainte de determinare. Nu se filtrează prin hârtie de filtru deoarece aceasta are un efect decolorant asupra probei de apă.

Apele a căror culoare este mai intensă de 80 grade se vor dilua, iar la calcul se va ţine seama de diluţie.

C. Turbiditatea

Generalităţi: turbiditatea apei este dată de particulele foarte fine aflate în suspensie, care nu sedimentează în timp. O apă tulbure este refuzată de

consumator şi totodată prezintă şi un pericol epidemiologic, deoarece particulele în suspensie pot constitui un suport nutritiv pentru germeni.

Determinarea turbidităţii se poate face calitativ, semicantitativ şi cantitativ.

a) Metoda calitativă

Principiul metodei: apa de analizat se compară cu apa bidistilată.

Material necesar: tuburi colorimetrice.

Modul de lucru: într-un tub colorimetric se introduc 100 ml apă de analizat, iar în alt tub identic cu primul se introduc 100 ml apă bidistilată. Se compară turbiditatea probei de apă faţă de apa bidistilată privind pe verticală pe un fond alb. Rezultatul se exprimă în funcţie de intensitatea tulburării (limpede, opalescentă, tulbure etc.).

b) Metoda semicantitativă

Principiul metodei: se determină înălţimea stratului de apă la care se observă clar banda neagră a dispozitivului de determinare.

Materialul necesar: turbidimetrul este un tub de sticlă mată sau învelit într-un manşon înalt de 1 m şi cu diametrul de 2 cm, având la partea inferioară un disc alb pe care se află o bandă neagră. Discul este luminat de o lampă care dă o lumină difuză. Tubul este prevăzut la partea de jos lateral, cu un robinet care este de la 0 la 80 cm (Fig.1).

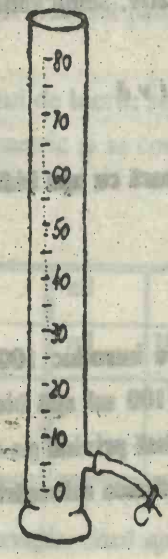

Figura 1. Turbidimetrul.

Modul de lucru: se umple tubul cu apa de analizat şi se priveşte de sus în jos pentru a vedea banda neagră de pe disc. În cazul când banda nu este vizibilă se scoate apa din tub prin robinetul lateral până ce banda devine vizibilă. Se citeşte înălţimea coloanei de apă şi se clasifică astfel:

* apă limpede, când înălţimea coloanei de apă este de 60 cm sau mai mult;
* apă opalescentă, când înălţimea coloanei de apă este între 30-60 cm;
* apă tulbure, când înălţimea coloanei de apă este sub 30 cm.

c) Metoda cantitativă

Principiul metodei: pentru măsurarea turbidităţii se foloseşte efectul Tyndall prin care un lichid tulbure devine strălucitor când este traversat de un fascicul luminos (datorită faptului că particulele în suspensie difuzează lateral o parte din razele luminoase) sau prin măsurarea absorbţiei luminii de către particulele aflate în suspensie.

Reactivi şi material necesar: soluţia etalon preparată din caolin sau pământ de infuzori 100mg/dm^3 se obţine astfel: se cântăresc cca 10 g pământ de infuzori sau caolin într-o capsulă de platină peste care se adaugă HCl 1:2 până se acoperă, pentru îndepărtarea carbonaţilor. Se spală apoi bine cu apă bidistilată, prin decantare până la îndepărtarea completă a reacţiei acide. Capsula cu substanţă se usucă pe baie de apă, se calcinează la roşu pentru îndepărtarea substanţelor organice şi după răcire se mojarează fin într-un mojar de agat. Din pulberea fin mojarată se cântăresc cca 5 g şi se pun într-un pahar Berzelius peste care se toarnă 1 litru de apă bidistilată, agitându-se din când în când cu o baghetă timp de 2 ore, apoi se lasă în repaus 48 ore. Din lichidul supernatant se iau 100 ml (fără a tulbura sedimentul), se introduc într-o capsulă de platină tarată şi se evaporă la sec pe baia de apă. Capsula se usucă la etuvă la 105°C, se răceşte în exicator, apoi se cântăreşte. Se repetă operaţia de uscare şi cântărire până la greutate constantă. Conţinutul capsulei este apoi trecut cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, cu apă bidistilată. Această soluţie se diluează până se obţine o soluţie (suspensie) de 100 mg/dm^3 (exprimată în SiO_2).

Modul de lucru: din proba de apă bine omogenizată se introduce în cuva de 0,5 cm drum optic de la un spectrofotometru prevăzut cu dispozitiv TK, şi se citeşte transmisia, la lungimea de undă de 500 nm. Valoarea obţinută se raportează la curba etalon construită după schema de mai jos:

Soluţie etalon	ml	0,2	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0
Apă bidistilată	ml	19,8	19,0	18,0	16,0	12,0	8,0	4,0
Turbiditate	grade	1	5	10	20	40	60	80

irea tuburilor din scară se face în aceleaşi condiţii ca şi proba după o agitare prealabilă a tubului.

Cu valorile obţinute pentru fiecare concentraţie din scară se traseaza o curbă.

Exprimarea rezultatelor se face în grade de turbiditate, 1 grad de turbiditate corespunde la 1 mg SiO_2/dm^3 de apă.

Observaţie: în lipsa dispozitivului TK citirea probelor şi a etaloanelor se poate face la un spectrofotometru obişnuit, la lungimea de undă de 420 nm în cuva de 1 cm. Dacă proba de apă este colorată, se centrifughează, iar supernatantul va fi folosit ca martor faţă de care se va citi proba.

D. Transparenţa

Transparenţa apei în bazinele acvatice este variabilă, în funcţie de încărcătura cu substanţe organice şi minerale. Uneori, apa îşi schimbă transparenţa şi în funcţie de biomasa planctonului. Transparenţa este legată de gradul de turbiditate, întrucât ea depinde de bogăţia şi dimensiunile substanţelor în suspensie.

Prin transparenţă înţelegem grosimea stratului de apă prin care se pot observa contururile unui obiect. Se măsoară cu ajutorul discului Secchi, al fotometrelor sau al camerelor cu plăci fotografice.

Pentru determinarea transparenţei cu ajutorul discului Secchi ne folosim de o ambarcaţiune cu care ajungem la locul respectiv. Se introduce discul Secchi

până nu i se mai percepe conturul şi se citeşte distanţa în centrimetri sau metri. Valorile obţinute corespund cu transparenţa apei în bazinul respectiv la timpul dat.

Apele de munte sunt transparente, în timp ce bălţile, heleşteele, iazurile şi lacurile au o transparenţă de 30-40 cm. Desigur că transparenţa este influenţată de mişcarea apei şi în general de factorii mediului. O furtună sau inundaţiile modifică mult transparenţa. Poluarea diminuează mult transparenţa apei în bazinele acvatice.

E. Densitatea

La temperatura de 4°C densitatea apei pure este egală cu unitatea, adică 1 dm^3 de apă cântăreşte 1 kg. Pentru toate celelalte temperaturi densitatea apei este inferioară unităţii.

În afară de conţinutul de săruri şi de temperatură, densitatea apei poate să varieze şi datorită conţinutului în apă grea, D_2O. Astfel, apa Lacului Sărat din Statele Unite, apa Lacului Baikal, apa Mării Moarte, apa de la baza cascadelor din Norvegia etc., este relativ bogată în apă grea. La scara universului se apreciază că apa grea constituie 0,016-0,018% din totalul de apă existentă.

În funcţie de raporturile izotopilor hidrogenului şi oxigenului, aflaţi în natură:

Mai există şi alte tipuri de ape, dar cantitatea lor este foarte scăzută.

Pe teren, densitatea apelor se determină cu densimetrul. Proba de apă se introduce într-un pahar. Se citeşte temperatura cu termometrul şi apoi se scufundă în proba de apă densimetrul. Se efectuează mai multe citiri de densitate şi valoarea medie se corectează în funcţie de temperatură, cu ajutorul tabelelor.

H_1^1 99,98

$H_1^2(D)$ 0,015

$H_1^3(T)$ ..... $4 \cdot 10^{-15}$

O_8^{16} 99,759

O_8^{17} 0,037

O_8^{18} 0,204

În laborator, densitatea apei se determină cu ajutorul **picnometrului**. Acesta este un vas conic din sticlă, cu volum bine determinat (50 sau 100 ml) în care pătrunde un termometru sudat prin dop.

Se cântărește picnometrul gol și uscat (greutatea = p_1), apoi se cântărește picnometrul plin cu probă de apă (greutatea = p_2), după care, se cântărește picnometrul plin cu apă distilată (greutatea = p_3). Densitatea probei va fi:

$$d = \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$$

Proba de apă și apa distilată trebuie să aibă aceeași temperatură.

2.2. DETERMINAREA PROPRIETĂŢILOR FIZICO-CHIMICE ALE APELOR

Consideraţii generale

Proprietăţile fizico-chimice fac trecerea între caracteristicile fizice arătate anterior şi cele chimice care vor fi prezentate ulterior.

Deşi mai puţin bine conturate, aceste proprietăţi includ o serie de caracteristici care se bazează atât pe determinări fizice, cât şi chimice, şi sunt reprezentate de pH-ul apei, reacţia titrată, respectiv alcalinitatea şi aciditatea apei, potenţialul oxido-reducător şi reziduu (fix şi calcinat), determinări care în tratatele clasice sunt incluse parţial în proprietăţile fizice şi parţial în proprietăţile chimice sau numai în acestea din urmă.

Separarea lor într-o grupă aparte s-a axat mai ales pe motive didactice pentru a facilita înţelegerea şi interpretarea corectă a analizei fizico-chimice a apei.

2.2.1. Determinarea pH-ului apei

Generalităţi: pH-ul este un factor important pentru ecosistemele acvatice. Gradul de disociere al acizilor şi bazelor slabe este afectat de variaţiile de pH, iar fenomenul este important pentru că toxicitatea multor compuşi (HCN, NH_3, H_2S) este afectată de gradul lor de disociere.

PH-ul nu indică capacitatea de tamponare a apei (adică abilitatea de a

neutraliza adaosuri moderate de acizi şi baze, fără modificarea apreciabilă a concentraţiilor de hidrogen; această capacitate este controlată de nivelul de alcalinitate şi aciditate prezente.

Principalul sistem regulator al pH-ului în apele naturale este sistemul carbonaţilor, format din CO_2, H_2CO_3 şi ioni bicarbonat, (HCO_3^-) şi carbonat, (CO_3^{2-}) la care se adaugă fosfaţii şi hidroxizii.

Valoarea pH-ului în apa utilizată pentru aprovizionarea publică este importantă deoarece influenţează fenomenele de coroziune şi efectuează advers procesele de tratare cum sunt coagularea şi clorurarea. PH-ul unei soluţii (de exemplu apa) reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentraţiei ionilor de hidrogen:

$$pH = lg \frac{1}{[H^+]} = -lg\ [H^+]$$

Valoarea pH-ului de aproximativ 7,0 reprezintă domeniul de neutralitate al unei soluţii, valorile mai mari de 7,0 reprezintă alcalinitatea acesteia, iar valorile mai mici de 7,0 domeniul de aciditate.

PH-ul unei ape variază în decurs de 24 ore, putând fi ridicat ziua, când în procesul de asimilaţie clorofiliană se consumă mari cantităţi de CO_2 din apă, şi mai scăzut noaptea când asimilaţia încetează iar respiraţia plantelor este intensă, degajând mari cantităţi de CO_2.

Prezentăm mai jos valorile pe care le are pH-ul diferitelor ape la temperatura de 12-10°C:

Apa de pâraie de munte	pH = 6,50 - 7,20
Apa de râu	pH = 6,20 - 7,20
Apa de bălţi, islazuri, lacuri, heleştee	pH = 7,40 - 8,40
Apa de mare	pH = 8,20 - 9,80

Având în vedere faptul că pH-ul unei probe de apă poate să varieze în timp din cauza depunerii de săruri sau datorită unor constituienţi din pereţii recipientului de conservare, este indicat ca determinarile acestei mărimi fizico-chimice să se efectueze odată cu recoltarea probelor.

Măsurarea pH-ului probei se efectuează prin 3 metode:

a) Cu hârtie indicatoare;

b) Cu soluţie de indicatori;

c) Potenţiometric.

Determinarea pH-ului cu hârtie indicatoare

Aceasta este o metodă foarte lejeră dar în acelaşi timp destul de aproximativă.

Metode colorimetrice cu soluţii de indicatori

Această metodă se realizează astfel: din proba de apă se pipetează cu atenţie 3-5 ml. Cantitatea de apă pipetată se introduce într-o alveolă a unei plăcuţe de porţelan (sau în lipsa acesteia într-o eprubetă de sticlă incoloră).

Peste proba de apă se adaugă un anumit volum din soluţia indicatorului. Se lasă 5-10 secunde după care se compară coloarea cu o scară colorimetrică.

Indicatorii utilizaţi:

* indicator universal: este preparat dintr-un amestec de mai mulţi coloranţi şi permite estimarea pH-ului între 1 şi 10. Acest indicator universal poate avea următoarea compoziţie:

SUBSTANŢA	CANTITATE
Fenolftaleină	10 mg
Roşu metil	20 mg
Dimetilaminoazobenzen	30 mg
Albastru de brom-timol	40 mg
Albastru de timol	50 mg
Alcool etilic	50 ml

La această soluţie se adaugă câteva picături de hidroxid de sodiu până ce se obţine o tentă galbenă. Apoi indicatorul este gata pentru utilizare. În funcţie

de pH, indicatorul îşi schimbă culoarea după cum urmează:

VALOARE pH	CULOARE
2	roşu
4	orange
6	galben
8	verde
10	albastru

Alţi indicatori utilizaţi individual:

* fenolftaleină - soluţie alcoolică 0,5‰;
* albastru de brom-timol - soluţie apoasă slab alcalină - 0,5‰;
* roşu de metil - soluţie alcoolică - 0,2‰;
* metil-orange - soluţie apoasă 0,1‰.

Aprecierea rezultatelor se face conform indicatorilor din următorul tabel:

INDICATORUL	REACŢIA		
	ACIDĂ	NEUTRĂ	ALCALINĂ
Fenolftaleină	incoloră	incoloră	roşie
Albastru de brom-timol	galben	verzui	albastră
Roşu de metil	roşie	galbenă	galbenă
Metil-orange	roşie	orange	galbenă

Observaţii: Metodele colorimetrice de determinare a pH-ului prezintă unele dezavantaje: intensitatea culorii soluţiilor variază în timp; majoritatea indicatorilor sunt inutilizabili în prezenţa protidelor; în afară de pH intensitatea culorii indicatorilor depinde şi de concentraţia din probele de apă a diferitelor substanţe sau elemente chimice aşa cum sunt clorul liber sau derivaţii cloruraţi care pot descompune parţial indicatorii conducând la măsurarea eronată a pH-ului.

PH-ul optim al apei de udare este cuprins între 6,0 - 7,0.

Când pH-ul apei este alcalin (mai mare de 7,2) trebuie determinată alcalinitatea acesteia. În cazul când pH-ul este acid (mai mic de 6,0) de impune determinarea aciditătii sale.

Metoda potenţiometrică de determinare a pH-ului

Spre deosebire de metoda colorimetrică, metoda potenţiometrică este preferată datorită preciziei şi faptului că nu este influenţată de suspensiile, substanţele oxidante sau substanţele organice existente în probele de apă.

În metoda potenţiometrică se măsoară tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice formată din doi electrozi, unul indicator al concentraţiei ionilor de hidrogen (electrod de sticlă) şi altul de referinţă (calomel-clorură de potasiu). Diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi este funcţie liniară de pH sau, mai exact, potenţialul electrodului depinde de activitatea ionilor de hidrogen din solutie aşa cum rezultă din relaţia lui NERNST:

$$E = K + \frac{RT}{F} \cdot \log a_{H^+}$$

în care:

R = constanta gazelor;

T = temperatura absolută;

F = numărul lui Faraday;

a_{H^+} = activitatea ionilor de hidrogen;

K = constantă, care depinde de natura sticlei electrodului şi de aparatul de măsură.

Aparatul de măsură se numeşte **pH-metru** şi rezultatele se exprimă în **unităţi de pH (milivolţi)**, sensibilitatea fiind de 0,1 unităţi de pH sau 10 mV.

Înainte de determinare, pH-metrul trebuie etalonat cu ajutorul soluţiilor de referinţă:

* ftalat monopotasic 0,05 M, pH = 4,00 la 20°C;
* tartrat monopotasic, soluţie saturată, pH = 3,57 la 20°C;
* fosfat monopotasic + fosfat disodic 0,025 M, pH = 6,88 la 20°C;
* borax 0,01 M, pH = 9,22 la 20°C.

Metoda potenţiometrică se caracterizează prin precizia deosebită la măsurarea pH-ului între valorile 1-10. Peste valoarea 10 trebuiesc efectuate corecţii în plus datorită concentraţiilor ionilor de sodiu. Sub valoarea 1 se efectuează corecţii în minus datorită efectului de aciditate. Însă, după cum se ştie,

pH-ul apelor naturale sau industriale variază între 4 şi 10 şi deci numai în cazuri cu totul excepţionale vor fi necesare corecţiile despre care am vorbit mai sus.

2.3.1.2. Determinarea potenţialului redox (rH)

Generalităţi: potenţialul redox (de oxido-reducere) notat în rH este logaritmul cu semn schimbat al presiunii hidrogenului gazos (în atmosferă) în echilibru cu hidrogenul molecular dizolvat în soluţie. Puterea reducătoare a unei ape va fi cu atât mai mare cu cât valoarea rH-ului va fi mai slabă. Astfel, la valorile rH-ului între 0-27 apa este considerată ca reducătoare iar la valorile rH-ului între 28-54 apa este considerată ca oxidantă.

Metoda de lucru: determinarea rH-ului are la bază determinarea, pe de o parte a diferenţei de potenţial a apei de cercetat între un electrod de platină şi un electrod de calomel, iar pe de altă parte determinarea pH-ului, aşa cum s-a arătat mai înainte, folosindu-se un electrod de sticlă în locul celui de platină.

Modul de lucru începe prin determinarea diferenţei de potenţial a apei de cercetat după tehnica dată la determinarea pH-ului, folosind aceeaşi aparatură cu diferenţa că în locul electrodului de sticlă se foloseşte un electrod de platină.

Se citeşte această diferenţă de potenţial, pe partea inferioară a scalei, exprimată în mV. Se determină, pe de altă parte, electrometric, pH-ul aceleaşi ape de cercetat, după tehnica colorimetrică.

Cu cele două valori astfel determinate se calculează rH-ul folosindu-se relaţia:

$$rH = \frac{E + 0{,}058\ pH}{0{,}029}$$

unde:

E = diferența de potențial exprimată în mV.

2.2.2. *Determinarea alcalinității apei*

Generalități: alcalinitatea apei este dată de prezența hidrocarbonaților, carbonaților alcalini, alcalino-teroși și hidroxizilor.

Principiul metodei: neutralizarea unei cantități din apa de analizat cu un acid diluat în prezență de indicator.

Alcalinitatea determinată în prezența fenolftaleinei (pH = 8,2) constituie alcalinitatea permanentă și este dată de bazele libere și de carbonații alcalini:

$NaOH + HCl \dashrightarrow NaCl + H_2O$

$K_2CO_3 + HCl \dashrightarrow KHCO_3 + KCl$

Alcalinitatea determinată în prezența METIL-ORANGE-ului (pH = 4,4) contituie alcalinitatea totală și ete dată de bazele libere, carbonații și biocarbonații alcalini:

$NaOH + HCl \dashrightarrow NaCl + H_2O$

$K_2CO_3 + HCl \dashrightarrow KHCO_3 + H_2O$

$Ca(HCO_3)_2 + HCl \dashrightarrow CaCl_2 + 2H_2CO_3$

Interferenţă: determinarea este interferată de prezenţa clorului rezidual care este îndepărtat prin tratarea apei de analizat cu câteva picături de tiosulfat de sodiu 0,1 N.

Recoltarea probelor: se face în flacoane de sticlă Pirex sau polietilenă care vor fi păstrate la rece până se vor lua în lucru, determinarea efectuându-se în prima zi de la recoltare.

Reactivi:

- acid clorhidric 0,1 N;
- fenolftaleină soluţie 1% în alcool etilic 70%. Se dizolvă 1 g fenolftaleină în câţiva ml alcool etilic 95% apoi se completează volumul până la 100 ml cu alcool etilic 70%. Se neutralizează cu o soluţie de NaOH 0,1 N până la apariţia coloraţiei alb-roz;
- metil-orange 0,1% în apă;
- tiosulfat de sodiu 0,1 N.

***Observaţie:** apa bidistilată folosită la prepararea reactivilor nu trebuie să aibă pH-ul mai mic de 6. În caz că pH-ul este mai mic, apa bidistilată se fierbe înainte de folosire 15 minute, apoi se lasă să se răcească la temperatura camerei.*

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat şi se introduc într-o capsulă de porţelan; se adaugă 2 picături de fenolftaleină. Dacă nu apare coloraţia roz, alcalinitatea permanentă este zero (pH-ul apei este sub 8,2). În cazul apariţiei coloraţiei roz, proba se titrează cu acid clorhidric 0,1 N până la incolor şi se obţine alcalinitatea permanentă.

Calcul:

$$ml\ HCl\ N/dm^3 = V \cdot f$$

unde:

V = ml HCl 0,1 N folosiţi la titrare;

f = factorul acidului clorhidric 0,1 N.

Dacă în prezenţa fenolftaleinei nu a apărut coloraţia roz se trece la determinarea alcalinităţii totale folosind ca indicator metil-orange. Se măsoară 100 ml apă de analizat într-un flacon Erlenmayer, se adaugă 2-3 picături de metil-orange şi se titrează cu HCl 0,1% până ce culoarea virează de la galben-citrin la galben-portocaliu.

Calcul: acelaşi ca şi la determinarea alcalinităţii permanente.

2.2.3. Determinarea aciditătii apei

Generalităţi: aciditatea apei este determinată de prezenţa dioxidului de carbon liber, a acizior minerali şi a sărurilor acizilor tari cu bazele slabe. Aciditatea surselor naturale de apă este foarte puţin posibilă, prezenţa ei indicând o poluare cu ape reziduale.

Principiul metodei: neutralizarea probei de apă cu o bază în prezenţa unui indicator.

Aciditatea determinată în prezenţa FENOLFTALEINEI constituie **aciditatea totală** şi se datoreşte prezenţei dioxidului de carbon liber.

Aciditatea determinată în prezenţă de METIL-ORANGE constituie **aciditatea reală** şi se datoreşte prezenţei acizilor minerali.

Interferenţe: clorul rezidual interferează în determinare şi se înlătură cu câteva picături de tiosulfat de sodiu 0,1 N.

Recoltarea probelor: se face în sticle de Pirex sau polietilenă şi determinarea se efectuează în ziua recoltării.

Reactivi:

* hidroxidul de sodiu 0,1 N se prepară din soluţie saturată de hidroxid de sodiu astfel: se cântăresc 550 g NaOH care se dizolvă în 500 ml apă bidistilată şi se lasă în repaus în sticla închisă cu dop de cauciuc. Se decantează supernatantul prin sifonare şi se determină concentraţia cu un acid mineral titrat. Se diluează apoi soluţia de hidroxid pentru a obţine o soluţie de NaOH 0,1 N. Diluţia se face cu apă fiartă şi răcită;

* fenolftaleină 1% în alcool 70%;

* metil-orange 0,1% în apă distilată.

Modul de lucru: pentru determinarea acidităţii totale se iau 100 ml apă de analizat într-un flacon Erlenmayer şi se titrează cu soluţie de NaOH 0,1 N în prezenta a două picături de fenolftaleină până la apariţia coloraţiei roz persistentă.

Calcul:

$$ml\ NaOH\ N\ /\ dm^3 = V.f.$$

unde:

V = ml NaOH 0,1 N folosiţi la titrare;

f = factorul soluţiei de NaOH 0,1 N.

Dacă apa de analizat are pH-ul mai mare de 4,5 aciditatea datorată acizilor minerali este zero. În cazul când pH-ul este sub 4,5 aciditatea reală se determină astfel: se iau 100 ml apă de analizat şi se adaugă 2-3 picături de metil-orange şi se titrează cu NaOH 0,1 N până ce coloraţia galben-portocalie virează spre galben-citrin.

Calcul: acelaşi ca la determinarea aciditătii totale.

Observaţie: pentru determinarea aciditătii apelor tulburi sau colorate se pot folosi aparate de titrare automate asociate cu un pH-metru.

2.3. DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE GAZE DIZOLVATE ÎN APĂ

Generalităţi

În ape se pot găsi o serie de gaze, provenite în mod natural sau ca efect al poluării.

Gazele se dizolvă în mod obişnuit în apă (O_2, N_2, CO_2, H_2S, SO_2,

halogeni, metan, gaze rare) ca urmare a unei reacţii chimice:

$$CO_2 + H_2O \text{ ========== } H_2CO_3$$
$$CO_2 + H_2O + CO_3 \text{ ======== } Ca(HCO_3)_2$$

Solubilitatea gazelor în apă depinde de temperatură şi presiune, dar cum presiunea intervine numai în cazuri foarte rare, trebuie luată în consideraţie numai temperatura. De reţinut, este faptul că solubilitatea gazelor în apă scade odată cu creşterea temperaturii acesteia.

2.3.1. Determinarea conţinutului de oxigen

Oxigenul dizolvat reprezintă cantitatea de oxigen dizolvată în apă la o anumită presiune şi temperatură. Diferenţa dintre cantitatea de oxigen care se poate dizolva în apă, la temperatura şi presiunea respectivă (vezi tabelul de mai jos) şi oxigenul rămas nedizolvat (găsit la analiză), reprezintă aşa-numitul "deficit de oxigen".

Solubilitatea oxigenului în apă
la diferite temperaturi

Temperatura (°C)	Oxigen dizolvat	
	mg/l	ml/l
0	14,62	10,21
1	14,23	9,93
2	13,84	9,66

Temperatura (°C)	Oxigen dizolvat	
	mg/l	ml/l
3	13,48	9,41
4	13,13	9,17
5	12,80	8,94
6	12,48	8,71
7	12,70	8,50
8	11,87	8,29
9	11,59	8,09
10	11,33	7,91
11	11,03	7,73
12	10,83	7,56
13	10,60	7,40
14	10,37	7,24
15	10,15	7,09
16	9,95	6,95
17	9,74	6,80
18	9,45	6,66
19	9,35	6,53
20	9,17	6,40
21	8,89	6,28
22	8,88	6,16
23	8,68	6,06
24	8,58	5,95

Temperatura (°C)	Oxigen dizolvat	
	mg/l	ml/l
25	8,38	5,85
26	8,22	5,74
27	8,07	5,63
28	7,92	5,35
29	7,77	5,42
30	7,63	5,35
-	-	-
-	-	-

Oxigenul determinat, după un număr de n zile de şedere a apei, reprezintă OXIGENUL REZIDUAL, iar diferenţa dintre oxigenul dizolvat şi oxigenul rezidual reprezintă CONSUMUL BIOCHIMIC DE OXIGEN notat $CBO_{(n)}$.

Determinarea deficitului în oxigen şi în special a $CBO_{(n)}$, poate da un indiciu asupra purităţii unei ape; astfel, de exemplu, apele în care au loc reacţii de reducere vor avea un mare deficit în oxigen şi un mare consum biochimic al acestuia.

Generalităţi: conţinutul de oxigen nu interesează din punct de vedere al potabilităţii unei ape, dar interesează din punctul de vedere al poluării apei sau al utilizării acesteia în scopuri industriale.

În timpul recoltării, conservării şi analizei probelor de apă trebuie evitată pierderea de O_2 sau îmbogăţirea în acest element în contactul apei cu atmosfera.

Pentru dozarea oxigenului direct în proba de apă se utilizează diferite metode, dintre care prezentăm câteva:

1. Metode volumetrice

Cea mai utilizată este metoda **WINKLER**. Aceasta constă în fixarea oxigenului dizolvat pe hidroxid manganos, $Mn(OH)_2$, precipitat în prealabil prin reacţia dintre $MnCl_2$ sau $MnSO_4$ şi ionii OH^- adăugaţi în proba de apă:

$$MnCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Mn(OH)_2 + 2NaCl$$

$$2Mn(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O \longrightarrow 2Mn(OH)_3$$

Apoi proba se acidulează:

$$2Mn(OH)_3 + 6HCl \longrightarrow 2MnCl_3 + 6H_2O$$

şi se adaugă iodură de potasiu:

$$2MnCl_3 + 2KI \longrightarrow 2MnCl_2 + 2KCl + I_2$$

Iodul liber, rezultat în reacţie se titrează cu tiosulfat în prezenţă de amidon:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Analiza se efectuează astfel:

Se umple cu proba de apă un flacon de 150-250 ml.

Cu o pipetă se introduce 1 ml (sau 2 ml dacă apa conţine mult CO_2) dintr-o soluţie de hidroxid de sodiu - iodură de potasiu (15 g KI + 40 g NaOH + apă distilată până la 100 ml). Apoi se adaugă 1 ml de clorură manganoasă

(50 g $MnCl_2.4H_2O$ şi apă distilată până la 100 ml). Dopul se umectează cu apă şi se acoperă cu atenţie flaconul fără să pătrundă vreo bulă de aer. Conţinutul flaconului se agită puternic de câteva ori şi se lasă să se depună hidroxidul de mangan, până ce soluţia de deasupra precipitatului devine complet clară. Se deschide flaconul şi cu o pipetă efilată se introduc 2,5 (5 ml) de HCl concentrat, la suprafaţa precipitatului. Se acoperă flaconul cu dopul, se agită şi se lasă în repaus 10 minute. Soluţia se transferă într-un vas conic, se adaugă câteva picături de soluţie de amidon (1%) şi se titrează cu tiosulfat de sodiu N/100 până la decolorare completă. Dacă n este numărul de mililitri de tiosulfat folosit la titrare, conţinutul în oxigen dizolvat este:

$$mg\ O_2 \text{ ---------- } n \times 0{,}08$$

sau

$$\frac{n \times 0{,}08 \times 1000}{v} = mg\ O_2 / l\ proba\ de\ apa$$

unde:

v = mililitri probă de apă luată în analiză.

1 ml $Na_2S_2O_3$ = 0,08 mg O_2.

Metoda WINKLER conduce la rezultate bune pentru oxigenul dizolvat în ape cu condiţia următoarelor precauţiuni:

- efectuarea corecţiei pentru volumul de apă dislocuit din flacon prin adăugarea reactivilor (NaOH, KI, $MnCl_2$);

- pentru eliminarea interferenţei nitriţilor, sărurile feroase şi ferice, este indicat să se adauge azotură de sodiu la soluţia de NaOH-KI (10 g NaN_3 pentru 1 litru soluţie NaOH-KI) şi 1 ml KF, soluţie 40%, înainte de dizolvarea precipitatului de hidroxizi în HCl;

- dacă apa conţine multe suspensii, acestea se elimină prin adăugarea a 10 ml soluţie de alaun de potasiu şi aluminiu 10% şi 2 ml de NH_4OH concentrat, iar analiza oxigenului se ve efectua în soluţia clară, aflată deasupra depunerilor;

- interferenţa materiilor organice (care consumă iod) se cunoaşte prin analiza unei alte probe de apă în condiţiile în care acidul clorhidric se adaugă înaintea separării precipitatului de $Mn(OH)_3$.

2. Metode colorimetrice

A. METODA CU ORTOTOLUIDINĂ

La 500 ml probă de apă se adaugă 1 ml NaOH 50% şi 1 ml $MnCl_2.4H_2O$ 40%. Se agită şi se lasă în repaus.

Se adaugă 4 ml soluţie de HCl (20 părţi HCl concentrat la 100 ml apă distilată). După solubilizarea completă a precipitatului se adaugă 4 ml soluţie de ortotoluidină 1% în soluţie de HCl 20%. Vasul cu proba se lasă la întuneric, timp de 10 minute, la temperatura de 20°C. Culoarea galbenă care se dezvoltă se compară cu etaloane.

B. METODA CU INDIGO-CARMIN

Oxigenul dizolvat în apă oxidează reactivul în mediu alcalin, provocând schimbarea culorii de la galben-verde la albastru-verde. Intensitatea culorii se compară cu etaloane preparate din amestecuri de soluții: $CoCl_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$.

Etaloanele se prepară după cum urmează:

- se cântăresc separat 59,29 g $CoCl_2.6H_2O$, 45,05 g $FeCl_3.6H_2O$ și 62,45 g $CuSO_4.5H_2O$, se dizolvă în HCl 1%(1 volum soluție HCl concentrat : 99 volume de apă distilată), se aduc la 1.000 ml cu apă distilată și se păstrează fiecare în sticle de culoare brună.

Aceste soluții se amestecă în eprubete de 300 ml și în volume determinate, conforom tabelului de mai jos.

Prepararea seriei de soluții etalon

Soluție de $CoCl_2$ (ml)	Soluție de $FeCl_3$ (ml)	Soluție de $CuSO_4$ (ml)	Cantitatea de O_2 dizolvat în proba de apă (mg/l)
0,75	35,0	-	0
5,00	20,0	-	5
6,25	12,5	-	10
9,40	10,0	-	15
13,00	6,4	-	20
14,40	3,8	-	25

Soluţie de $CoCl_2$ (ml)	Soluţie de $FeCl_3$ (ml)	Soluţie de $CuSO_4$ (ml)	Cantitatea de O_2 dizolvat în proba de apă (mg/l)
14,60	3,3	0,2	30
15,10	2,8	1,1	35
15,50	2,4	2,2	40
16,10	2,0	2,8	45
18,30	1,7	8,1	50

În fiecare eprubetă se adaugă 2,3 ml soluţie de HCl concentrat şi apă distilată până la completarea volumului de 300 ml.

Eprubetele se acoperă şi se păstrează la întuneric.

Analiza se efectuează astfel: 50 ml apă se introduc într-o eprubetă, se adaugă 0,8 ml soluţie alcalină de indigo-carmin (0,18 g reactiv + 2 g glucoză se dizolvă în 50 ml apă distilată, se adaugă 50 ml glicerină, se omogenizează prin agitare şi se păstrează la întuneric, în vederea utilizării în analiză, la 4 volume din această soluţie se adaugă 1 volum de KOH 9,45 M) şi se compară culoarea cu seria de etaloane.

Cu acelaşi reactiv se poate determina 1-8 p.p.m. O_2 în 0,1 ml probă de apă, măsurând absorbţia luminii la 620 nm.

C. METODA CU ALBASTRU DE METILEN

Reactivul se reduce (decolorează) cu glucoză în soluţie alcalină. Culoarea albastră obţinută prin reoxidarea cu oxigenul din apă se măsoară la 660 nm. Sensibilitatea metodei este de 0,5 μg O_2/kg de apă şi eroarea de 5% pentru 0-100 μg O_2/kg de apă. Ulterior, metoda a fost folosită cu unele modificări.

2.3.2. Determinarea consumului biochimic de oxigen (CBO)

Generalităţi: cerinţa biochimică de oxigen din apă este cantitatea de oxigen consumată de microorganisme într-un anumit interval de timp, pentru descompunerea biochimică a substanţelor organice conţinute în apă. Timpul standard stabilit este de 5 zile la temperatura de 20°C şi se notează CBO^{20}_5.

Principiul metodei: se determină oxigenul consumat timp de 5 zile de către microorganismele din apă prin diferenţa dintre cantităţile de oxigen găsită în proba de apă imediat şi după 5 zile de la recoltare.

Determinarea CBO_5 se face pe proba de apă diluată şi nediluată.

Modul de lucru:

I. - Determinarea pe proba de apă nediluată: În două sticle cu volum cunoscut se recoltează apa de analizat: în aceleaşi condiţii ca pentru determinarea oxigenului dizolvat. Într-una din sticle se fixează oxigenul (vezi determinarea oxigenului dizolvat), iar cea de a doua sticlă se păstrează la întuneric la temperatura de 20°C, timp de 5 zile. În sticla în care s-a fixat oxigenul se efectuează determinarea oxigenului dizolvat. După 5 zile se determină

oxigenul dizolvat în cea de a doua sticlă în aceleaşi condiţii ca şi pentru prima sticlă.

Calcul:

$$mg\ CBO_5 / dm^3 = A - B$$

unde:

A = cantitatea de oxigen în mg/dm^3 existent în proba de apă în momentul recoltării;

B = cantitatea de oxigen în mg/dm^3 existent în proba de apă după 5 zile.

II. - Determinarea pe proba de apă diluată: într-un balon cotat de 1.000 ml se introduce apa de diluţie, aproximativ 3/4 din balon apoi se adaugă apa de analizat în cantitate anumită şi se completează la semn cu apa de diluţie. Se omogenizează uşor şi cu ajutorul unui sifon se umplu 2 sticle Winckler cu volum cunoscut. Într-una din sticle se determină oxigenul dizolvat imediat (vezi determinarea oxigenului dizolvat), iar cea de a doua sticlă se pune la incubat timp de 5 zile, la întuneric şi 20°C, după care se determină oxigenul dizolvat.

Paralel cu probele se determină CBO_5 pentru apa de diluţie în aceleaşi condiţii ca şi proba. Apa de diluţie nu trebuie să aibă un consum propriu de oxigen mai mare de 0,2 mg/dm^3.

Calcul:

$$mg\ CBO_5/dm^3 = I(A - B) - (a - b)ID$$

unde:

A = cantitatea de oxigen dizolvat în mg/dm^3 determinată în apa de analizat diluată imediat după efectuarea diluției;

B = cantitatea de oxigen dizolvat în mg/dm^3 determinată în apa de analizat diluată, după 5 zile;

a = cantitatea de oxigen dizolvat în mg/dm^3 determinată în apa de diluție, determinat imediat după efectuarea diluției;

b = cantitatea de oxigen dizolvat în mg/dm^3 din apa de diluție, după 5 zile;

D = factorul de diluție.

Observații: Ca apă de diluție se poate folosi apa de robinet declorinată sau apa bazinului receptor. Apa de diluție înainte de a se folosi trebuie saturată cu oxigen prin aerare timp de 24 ore cu agitator magnetic sau prin vânturae de 30-40 ori.

Diluțiile se fac în așa fel încât la sfârșitul perioadei de 5 zile să mai existe cel puțin 2 mg O/dm^3.

Valoarea CBO_5 prin metoda diluțiilor este cu atât mai mare cu cât factorul de diluție a fost mai mare. Aceasta se explică atât prin eroarea de diluție cât și prin faptul că prin diluție se înlătură inhibiția relațiilor biologice.

2.3.3. Determinarea conținutului de dioxid de carbon

Generalități: dioxidul de carbon se găsește frecvent în apă sub formă de carbonați (complet legați), bicarbonați (semilegați) și mai rar sub formă de dioxid de carbon. Dioxidul de carbon liber se poate găsi în apă într-o cantitate în care

poate menţine carbonatul de calciu în soluţie, şi în acest caz nu are proprietatea de a ataca; peste această cantitate de echilibru se numeşte **dioxid de carbon agresiv** şi produce coroziunea conductelor.

DETERMINAREA CO_2 LIBER

Principiul metodei: transformarea dioxidului de carbon liber din apă în bicarbonat, folosind o soluţie de hidroxid de sodiu şi apoi titrarea excesului de hidroxid cu acid clorhidric în prezenţa fenolftaleinei:

$$H_2CO_3 + NaOH \longrightarrow NaHCO_3 + H_2O$$

Recoltarea: determinarea dioxidului de carbon liber se face la locul de recoltare.

Reactivi:

- hidroxid de sodiu 0,05N;
- acid clorhidric 0,05N;
- tartrat de sodiu şi potasiu 50%;
- fenolftaleină 1% în alcool 70%;
- apa bidistilată folosită pentru prepararea reactivilor trebuie fiartă 15 minute înainte de folosire şi răcită.

Modul de lucru:

I. Determinarea orientativă - se iau câţiva mililitri de apă de analizat şi se introduc într-o capsulă de porţelan, apoi se adaugă 2 picături de fenolftaleină; dacă apare o coloraţie roz nu este prezent CO_2 liber. În cazul când nu apare coloraţia roz se procedează astfel: se iau 100-200 ml de apă de analizat

într-un flacon Erlenmeyer cu dop rodat peste care se adaugă câteva picături de fenolftaleină şi se titrează cu hidroxid de sodiu până la apariţia coloraţiei roz care persistă câteva minute.

II. Determinarea propriu-zisă - într-un flacon Erlenmeyer cu dop rodat se introduce cantitatea de hidroxid de sodiu folosită la determinarea orientativă şi încă un exces de 1-2 ml, aceeaşi cantitatea de tartrat de sodiu şi potasiu şi se completează volumul până la 10 ml cu apă bidistilată proaspăt fiartă şi răcită. Se introduc apoi în acelaşi vas 100-200 ml apă de analizat şi se acoperă vasul. Se agită, se adaugă 2 picături de fenolftaleină şi se titrează cu HCl 0,05 N până ce culoarea roşie virează în slab roz.

Calcul:

$$mg\ CO_2\ legat/dm^3 = \frac{2{,}2(V.F. - v.f)}{200} \cdot 1000$$

sau:

$$mg\ CO_2\ legat/dm^3 = \frac{2{,}2(V.F. - v.f)}{100} \cdot 1000$$

unde:

V = ml hidroxid de sodiu 0,05 N introduşi în reacţie;
F = factorul soluţiei de NaOH 0,05 N;
v = ml soluţie de HCl folosiţi la titrare;

f = factorul soluției de HCl 0,05 N

2,2 = echivalentul în CO_2 al unui ml de NaOH 0,05 N.

DETERMINAREA CO_2 LEGAT SUB FORMĂ DE CARBONAT (CO_2 COMBINAT)

Principiul metodei: neutralizarea carbonaților prezenți în apă prin titrare cu un acid mineral în prezența fenolftaleinei.

Reactivi:

- acid clorhidric 0,05 N;
- fenolftaleină 1% în alcool 70%.

Modul de lucru: într-un flacon Erlenmeyer se introduc 50-100 ml apă de analizat, 2 picături de fenolftaleină și se titrează cu HCl 0,05 N până ce culoarea roșie virează în slab roz.

Calcul:

$$mg\ CO_2\ legat/dm^3 = \frac{V \cdot f \cdot 2,2}{100} \cdot 1000 = 22\ V \cdot f$$

sau:

$$mg\ CO_2\ legat/dm^3 = \frac{V \cdot f \cdot 2,2}{50} \cdot 1000 = 22\ V \cdot f$$

unde:

V = ml HCl 0,05 N folosiţi la titrare;

f = factorul soluţiei de HCl 0,05 N.

DETERMINAREA SUB FORMĂ DE BICARBONAŢI (CO_2 SEMICOMBINAT)

Principiul metodei: neutralizarea bicarbonaţilor din apă prin titrare cu un acid mineral în prezenţa metil-orange-ului ca indicator.

Reactivi:

- HCl 0,1 N;
- Metil-orange 0,1%.

Modul de lucru: se iau 100 ml de apă de analizat şi se introduc într-un flacon Erlenmeyer peste care se adaugă 2 picături de metil-orange şi se titrează cu HCl 0,1 N până ce culoarea virează de la galben citrin la galben-portocaliu.

Calcul:

$$mg\ CO_2\ legat/dm^3 = \frac{4,4 \cdot V \cdot f}{100} \cdot 1000 = 44\ V \cdot f$$

$$mg\ HCO_3^-\ legat/dm^3 = \frac{6,1 \cdot V \cdot f}{100} \cdot 1000 = 61\ V \cdot f$$

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

unde:

V = ml HCl 0,1 N folosiţi la titrare;

f = factorul soluţiei de HCl 0,1 N;

4,4 = echivalentul în CO_2 corespunzător unui mililitru de HCl 0,1 N;

6,1 = echivalentul în HCO_3^- corespunzător unui mililitru de HCl 0,1 N.

DETERMINAREA DIOXIDULUI DE CARBON AGRESIV

Principiul metodei: dioxidul de carbon agresiv are proprietatea de a transforma carbonatul de calciu în bicarbonat care se determină prin titrare cu acid clorhidric.

Reactivi:

- carbonat de calciu ($CaCO_3$) fin pulverizat;
- acid clorhidric 0,1 N;
- metil-orange 0,1%.

Modul de lucru: se iau două flacoane Erlenmeyer cu dop rodat şi se introduce în fiecare aceeaşi cantitate din apa de analizat. Într-unul din vase se introduc 3-5 g $CaCO_3$ pro analiză, fin pulverizat şi se agită, după care se lasă în repaus minimum 24 ore (dacă apele sunt dure se lasă în repaus 3-4 zile), agitând din când în când.

Din ambele flacoane Erlenmeyer se iau din lichidul supernatant câte 100 ml şi se introduc în alte două flacoane Erlenmeyer. Se titrează fiecare probă cu HCl 0,1 N în prezenţa a 2 picături de metil-orange până ce culoarea virează de la galben-citrin la galben-portocaliu.

Calcul:

$$mg\ CO_2\ agresiv = \frac{4{,}4\ (V - V_1)}{100} \cdot f \cdot 1000 = 44\ (V - V_1)\ f$$

unde:

V = ml HCl 0,1 N folosiţi la titrarea probei în care s-a adăugat carbonatul de calciu;

V_1 = ml HCl 0,1 N folosiţi la titrarea probei fără carbonat de calciu;

f = factorul soluţiei de HCl 0,1 N.

DETERMINAREA DIOXIDULUI DE CARBON TOTAL

Dioxidul de carbon total în apă se poate determina cunoscând concentraţia dioxidului de carbon liber, alcalinitatea carbonatată şi bicarbonatată exprimată în mg/dm³ sub formă de $CaCO_3$.

Calcul:

mg CO_2 total/dm³ = mg CO_2 liber/dm³ + 0,88 (alcalinitatea bicarbonatată mg/dm³ + 1/2 alcalinitatea carbonatată mg/dm³).

2.3.4. Determinarea calitativă a hidrogenului sulfurat (H_2S)

Hidrogenul sulfurat (H_2S) poate proveni din sol sau în urma fermentaţiei substanţelor organice care conţin sulf.

Determinarea calitativă a H_2S se poate face folosind următoarea reacţie:

$$Pb(CH_3 - COO)_2 + H_2S = PbS + 2CH_3\text{-}COOH$$

Reacţia cu acetat de plumb, în mediu alcalin (amestec de NaOH + Na_2CO_3), când se obţine coloraţie sau precipitat brun de sulfură de plumb. Reacţia fiind jenată de sărurile de calciu şi magneziu din apă (care precipită sub formă de carbonaţi, mascând culoarea), este necesar să se trateze în prealabil apa de analizat cu un amestec alcalin (NaOH + Na_2CO_3),efectuându-se reacţia de culoare în filtratul respectiv.

2.4. DETERMINAREA CONCENTRAŢIILOR SOLUŢIILOR PRIN PROCEDEE COLORIMETRICE

În cercetările de fiziologie vegetală şi de analiză a gradului de poluare a mediului ambiant, se recurge în mod curent la utilizarea unor procedee fizico-chimice de analiză.

A. Fotocolorimetrie

Mulţi compuşi chimici, care absorb slab în domeniul vizibil, pot reacţiona cu alte substanţe dând produşi coloraţi, a căror cantitate se corelează cu concentraţia compusului de cercetat. Asemenea reacţii de culoare se folosesc pentru determinarea substanţelor respective cu ajutorul fotocolorimetriei. Această metodă de analiză se bazează pe măsurarea intensităţii radiaţiei luminoase care a trecut printr-o soluţie colorată. În fotocolorimetrie totdeauna se utilizează ca

sursă de energie luminoasă "lumina albă", deci radiațiile din spectrul vizibil fără prealabila separare monocromatică.

APARATE FOLOSITE ÎN FOTOCOLORIMETRIE

Aparatele pentru aprecierea gradului de slăbire a intensității fascicolului de lumină care a traversat soluția colorată se numesc **colorimetre**. După sensibilitatea receptorului de lumină, se disting **colorimetre cu recepție vizuală** și **colorimetre cu celulă fotoelectrică (fotocolorimetre)**. Colorimetrele vizuale se folosesc din ce în ce mai puțin și de aceea nu le vom descrie, schema și modul de funcționare ale acestora găsindu-se în diferite manuale de lucrări practice.

Toate fotocolorimetrele funcționează în general pe aceleași principii: fluxul luminos care a străbătut soluția colorată, iluminează stratul sensibil al unei celule fotoelectrice, care transformă energia luminoasă în energie electrică. Fotocurentul care ia naștere se măsoară cu un galvanometru de sensibilitate mare. În cazul unor fotoelectrocolorimetre, scala galvanometrului este etalonată în unități de extincție și transmitanță.

Celula fotoelectrică (fotoelement) reprezintă dispozitivul în care energia luminoasă este convertită în energie electrică. Funcționarea fotoelementului se sprijină pe efectul fotoelectric care constă în emiterea electronilor din atomii substanțelor sub influența luminii. Între intensitatea radiației luminoase și curentul fotoelectric dezvoltat de fotoelement există o proporționalitate directă.

Pe lângă folosirea celulelor fotoelectrice, sensibilitatea fotoelectrocolorimetrelor poate fi mărită prin măsurarea intensității colorației soluțiilor în domenii limitate ale spectrului cu ajutorul filtrelor de lumină. **Filtrele de lumină** sunt medii care au o transmisie ridicată pentru un domeniu limitat al spectrului. Cele mai răspândite sunt filtrele de sticlă colorată. La alegerea filtrului

corespunzător trebuie să se asigure complementaritatea culorii acestuia cu cea a soluţiei de cercetat.

Dintre fotoelectrocolorimetrele mai des întâlnite în ţara noastră se numără fotocolorimetrul LANGE, colorimetrul fotoelectric FEK-M.

Colorimetrul fotoelectric FEK-M

În cazul fotocolorimetriei, fasciculul de lumină care traversează cuva cu soluţia destinată analizei sau cea cu solventul utilizat, ajunge pe fotoelement, care transformă energia luminoasă în energie electrică (fotocurent). Deoarece intensitatea curentului fotoelectric este direct proporţională cu intensitatea luminii, orice soluţie colorată, aşezată între sursa de lumină şi fotoelement va influenţa intensitatea curentului. Deci, cu cât soluţia va fi mai concentrată, cu atât ea va absorbi mai intens radiaţiile luminoase, şi ca atare, curentul format în fotoelement va fi mai slab.

Din schema optică a aparatului (Fig. 2) se observă că lumina de la lampa electrică (1) trece prin două cuve cu soluţii (a şi a') şi cade pe două celule fotoelectrice (b şi b'); curentul electric ce ia naştere în celulele fotoelectrice se măsoară direct cu galvanometrul (2). Măsurarea se face prin compensarea optică a curentului electric al uneia dintre celulele fotoelectrice, cu curentul celeilalte celule: momentul compensării se determină prin încetarea trecerii curentului prin galvanometrul de zero (galvanometrul care are diviziunea zero la mijlocul scalei).

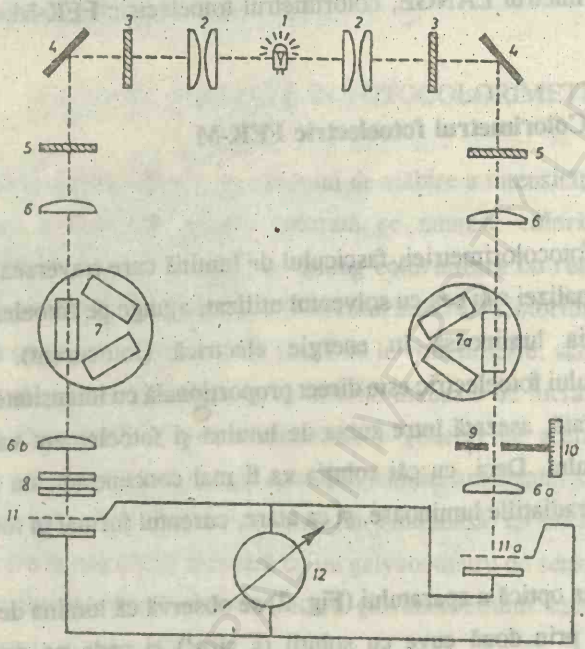

Fig. 2 Schema optică a fotoelectrocolorimetrului FEK-M:

1 - lampă electrică; 2 - lentile condensatoare; 3 - filtre care reţin razele de căldură; 4 - oglinzi; 5 - filtre de lumină; 6 - lentile; 6 a şi 6 b - lentile; 7 şi 7 a - cuve cu soluţie; 8 - pene fotometrice; 9 - diafragmă cu fantă; 10 - tambur care mişcă diafragma; 11 şi 11 a - celule fotoelectrice legate între ele şi cu un microgalvanometru de zero; 12 - microgalvanometru.

Modul de lucru: la colorimetrul fotoelectric FEK-M (Fig.4) se poate rezuma astfel:

* Se introduce în priză stabilizatorul de tensiune, iar celălalt cordon al acestuia se conectează la fotoelectrocolorimetru. Galvanometrul se conectează la partea stângă a fotoelectrocolorimetrului. Se pune aparatul sub tensiune, se aşează întrerupătorul galvanometrului pe poziţia "deschis" şi se aduce acul galvanometrului la "0". Se lasă aparatul deschis (în regim de lucru) timp de 15 minute după care se controlează dacă acul galvanometrului a rămas la diviziunea zero şi la nevoie se readuce la această diviziune.

După intrarea aparatului în regim de lucru, se fixează filtrul indicat, în dependenţă cu maximul de absorbţie al soluţiei colorate, prin învârtirea tamburului pentru schimbarea filtrelor. Dacă în protocolul determinării nu este indicat filtrul, acesta se poate alege după intensitatea deviaţiei acului galvanometrului faţă de soluţia de analizat: filtrul în care deviaţia este cea mai mare, este cel mai indicat. După aşezarea filtrului corespunzător se introduce în ambele cuve proba oarbă (martorul), adică o soluţie care conţine toţi reactivii folosiţi în analiză, în proporţiile respective, cu excepţia celui care produce coloraţia şi se închide diafragma corespunzătoare tamburului (3) prin rotirea acestui tambur până când scala gradată în roşu din partea stângă a fotoelectrocolorimetrului ajunge la diviziunea 0,00. Se deschide apoi comutatorul (7) şi, rotind uşor tamburul (5) se aduce acul galvanometric la 0, se închide comutatorul şi se înlocuieşte cuva din dreapta cu o cuvă cu soluţia colorată de cercetat. Pentru înlocuirea mai rapidă a cuvelor, acestea se aşează pe suportul rotativ (1). Celula fotoelectrică din partea dreaptă (b') va produce acum un curent electric de intensitate mai mică decât celula fotoelectrică (b) şi acul galvanometrului va devia de la poziţia zero. Pentru egalarea curenţilor fotoelectrici, se măreşte iluminarea

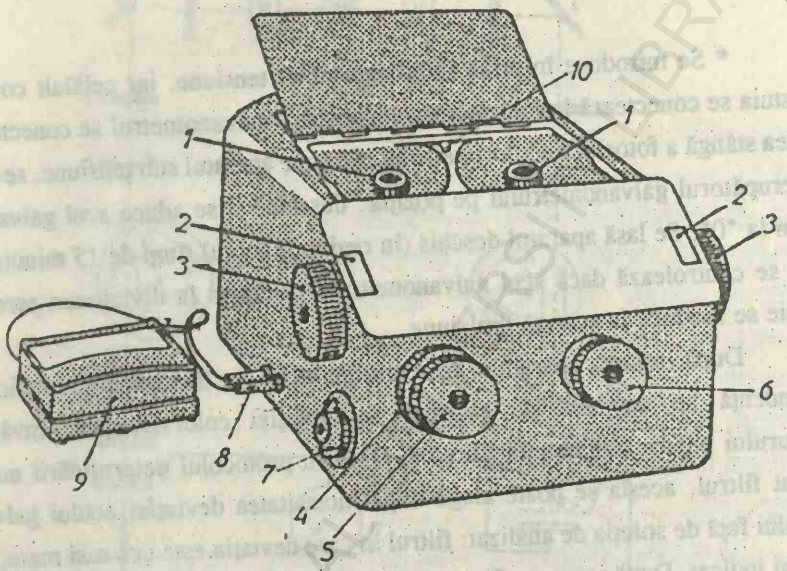

Fig. 3 Colorimetrul fofoelectric FEK-M:

1 - suport rotativ pentru cuve; 2 - fereastra scărilor gradate; 3 - tambur care mişcă difragma şi scările gradate; 4 - tamburul penei pentru aducerea la zero a acului galvanometrului (reglaj brut); 5 - tamburul penei pentru reglajul fin al acului microgalvanometrului; 6 - tambur pentru schimbarea filtrelor; 7 - comutator pornire-oprire; 8 - banane; 9 - microgalvanometru; 10 - bară pentru mişcarea la nevoie a unui ecrean metalic pentru oprirea fasciculelor luminoase.

celulei fotoelectrice (b) deschizând mai mult diafragma, cu ajutorul tamburului (3), până când acul galvanometrului revine din nou la zero. Se închide comutatorul şi se citeşte pe scala roşie a tamburului (3), prin fereastra din stânga a aparatului, numărul diviziunilor (extincţia notată cu E), care se notează.

Valoarea extincţiei obţinute se compară cu extincţia soluţiei etalon (cu concentraţie cunoscută), fotometrată în condiţii identice cu cele prezentate anterior.

În cazul în care trebuie efectuate multe determinări, se recomandă construirea unei curbe etalon.

B. Spectrofotometrie

Metodele de lucru fotocolorimetrice şi spectrofotometrice se bazează pe aceeaşi lege generală a fotoabsorbţiei. Însă în spectrofotometrie, spre deosebire de fotocolorimetrie se folosesc totdeauna radiaţii monocromatice de energie luminoasă, care pot proveni de la diferite surse de lumină. Aceasta dă posibilitatea ca în afară de domeniul vizibil (400-750 nm) să se lucreze, de asemenea, în domeniile ultraviolet (200-400 nm) şi infraroşu apropiat (750-1.500 nm), ceea ce lărgeşte aria de utilizare a metodei spectrofotometrice.

Între avantajele metodei spectrofotometrice se numără:

- metoda spectrofotometrică permite să se lucreze cu soluţii "incolore" pentru ochi şi soluţii colorate în galben-pal;

- metoda spectrofotometrică oferă posibilitatea ca determinările să se facă la lungimile de undă corespunzătoare maximelor curbelor de fotoabsorbţie, ceea ce măreşte considerabil sensibilitatea reacţiei chimice folosite, implicit exactitatea analizei în cazul concentraţiilor mici de substanţe.

APARATE FOLOSITE ÎN SPECTROFOTOMETRIE

Aparatele folosite în spectrofotometrie poartă denumirea de SPECTROFOTOMETRE. Cu ajutorul lor se poate măsura extincţia în funcţie de lungimea sau la o lungime de undă dată.

Spectrofotometrele pot fi clasificate după mai multe criterii:

- domeniul din spectru (ultraviolet = UV; vizibil = V; infraroşu = IR) pentru care sunt destinate;
- modul de aflare a rezultatelor măsurătorilor (spectrofotometre manuale sau cu înregistrare automată);
- particularităţi constructive (spectrofotometre cu monofascicul sau cu dublu fascicul);
- etc.

În cele ce urmează ne vom opri asupra a două aparate frecvent utilizate în laboratorul de biochimie: spectrofotometrul Spekol şi spectrofotometrul VSU-2-P.

1. Spectrofotometrul Spekol

Acesta este un aparat cu monofascicul, pentru domeniul vizibil. Schema de principiu a acestui aparat este dată în figura 4 iar.

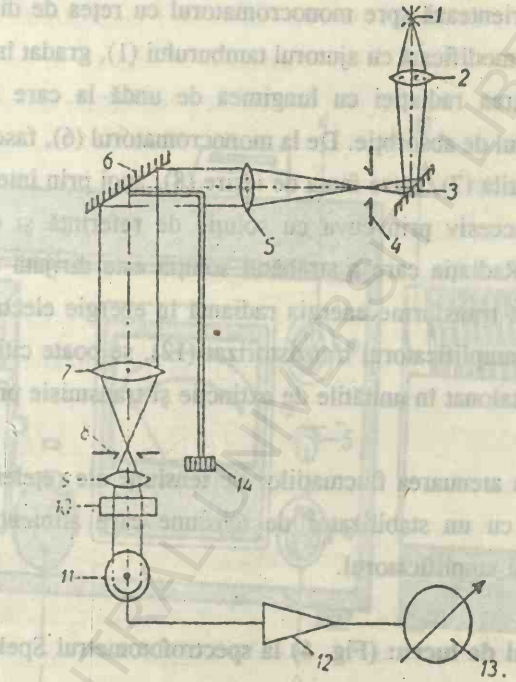

Fig. 4 Schema de funcţionare a spectrofotometrului Spekol 10:

1 - sursa de lumină; 2 - condensator; 3 - oglindă; 4 - fanta de intrare; 5 - obiectivul colimator; 6 - reţeaua de refracţie de precizie; 7 - obiectiv colimator automat; 8 - fanta de ieşire; 9 - lentilă; 10 - cuva cu proba de cercetat; 11 - fotocelula; 12 - amplificator; 13 - aparatul de măsură; 14 - tambur de selectare.

Fasciculul luminos emis de sursa de radiaţie (1) ajunge prin intermediul lentilei condensatoare (2) la oglinda (3) care reflectă total radiaţiile către fanta de intrare în aparat (4). Sistemul optic (5) transformă radiaţiile luminoase în raze parţiale şi le orientează spre monocromatorul cu reţea de difracţie (6), a cărui poziţie poate fi modificată cu ajutorul tamburului (1), gradat în nm. Tamburul (1) permite selectarea radiaţiei cu lungimea de undă la care soluţia de analizat prezintă maximul de absorbţie. De la monocromatorul (6), fascicolul luminos este focalizat de lentila (7), către fanta de ieşire (8), apoi prin intermediul lentilei (9) este condus succesiv prin cuva cu soluţie de referinţă şi cuva cu soluţia de cercetat (10). Radiaţia care a străbătut soluţia este dirijată către fotoelementul (11), capabil să transforme energia radiantă în energie electrică. Aceasta, fiind amplificată de amplificatorul tranzistorizat (12), se poate citi la instrumentul de măsură (13), etalonat în unităţile de extincţie şi transmisie procentuală.

Pentru atenuarea fluctuaţiilor de tensiune ale reţelei electrice, aparatul este prevăzut cu un stabilizator de tensiune care alimentează atât sursa de iluminare cât şi amplificatorul.

Modul de lucru: (Fig. 5) la spectrofotometrul Spekol se poate rezuma astfel:

1. Se introduce în priză fişa stabilizatorului de tensiune (10) şi se comută întrerupătorul stabilizatorului (7) pe poziţia deschis (I) când se aprinde lampa sursei de lumină. Se lasă aparatul să se încălzească 10-15 minute.

2. Pe tamburul lungimilor de undă (1), se fixează lungimea de undă indicată în metoda folosită pentru determinare.

3. Clapa opturatorului de lumină (3) trebuie să fie orientată pe poziţia 0 (închis).

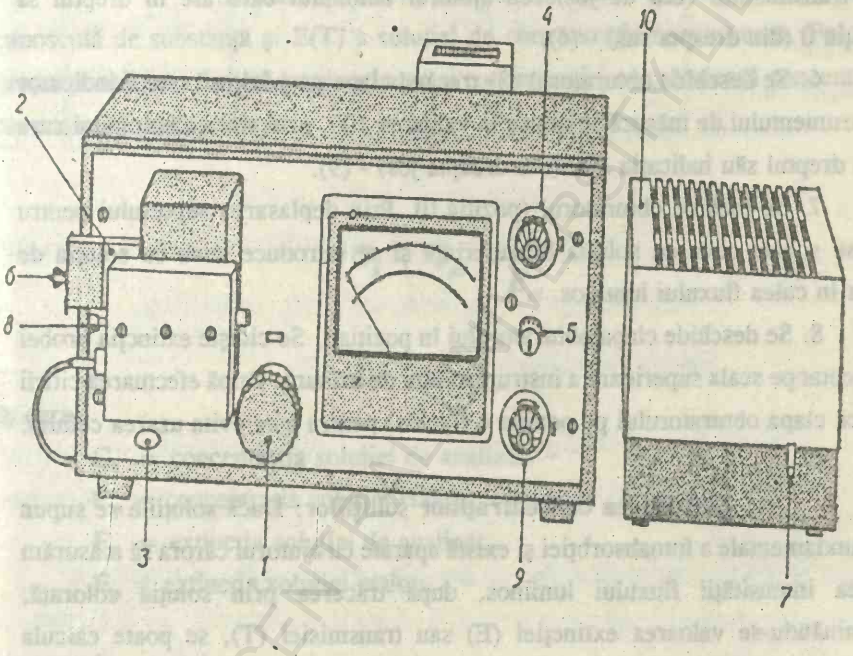

Fig. 5 Spectrofotometrul Spekol 10:

1 - tambur de selectare a lungimilor de undă; 2 - lăcaşul cuvelor; 3 - clapa de iluminarea a fotocelulei; 4 - buton digital pentru reglarea punctului zero; 5 - şalter de amplificare; 6 - mânerul lăcaşului cuvelor; 7 - şalterul de deschidere al stabilizatorului de tensiune; 8 - tijă pentru schimbarea celulei sensibile la albastru cu celula sensibilă la roşu; 9 - buton digital pentru reglarea punctului zero (0%); 10 - stabilizator de tenisune.

4. În suportul pentru cuve (2) se aşează cuva cu soluţia de analizat. Se introduce cuva cu soluţia de referinţă în drumul fasciculului luminos.

5. Acul indicator al instrumentului de măsură se corectează la zero pe scala transmisiilor (cea de jos), cu ajutorul butonului care are în dreptul să indicaţia 0 (din dreapta sus) - (4).

6. Se deschide obturatorul (3) trecând clapa pe poziţia I. Acul indicator al instrumentului de măsură se aduce la valoarea 100, prin rotirea butonului care are în dreptul său indicaţia 100 (din dreapta jos) - (9).

7. Se închide obturatorul (poziţia 0). Prin deplasarea suportului pentru cuve se scoate cuva cu soluţia de referinţă şi se introduce cuva cu soluţia de studiat în calea fluxului luminos.

8. Se deschide clapa obturatorului în poziţia I. Se citeşte extincţia probei de cercetat pe scala superioară a instrumentului de măsură. După efectuarea citirii se trece clapa obturatorului pe poziţia o (închis) pentru a se evita uzarea celulei.

Calcularea concentraţiilor soluţiilor: Dacă soluţiile se supun legii fundamentale a fotoabsorbţiei şi există aparate cu ajutorul cărora să măsurăm slăbirea intensităţii fluxului luminos, după tracerea prin soluţia colorată, determinându-se valoarea extincţiei (E) sau transmisiei (T), se poate calcula concentraţia soluţiei, folosindu-se următoarele metode:

1. În condiţii standard se efectuează reacţia de culoare pentru o serie de soluţii etalon cu concentraţii diferite, dar cunoscute, ale substanţei cercetate, şi se măsoară E sau T. Apoi se construieşte aşa numita curbă de etalonare în coordonatele E(T)-concentraţie.

În cazul în care se respectă legea BOUGUER-LAMBERT-BEER, punctele se situează pe o dreaptă. Curba etalon se consideră reuşită atunci când 3-5 puncte se plasează pe dreapta respectivă.

Când trebuie să se determine concentraţia unei substanţe, se realizează reacţia de culoare, se măsoară exticţia soluţiei de cercetat şi pe curba etalon se află concentraţia necunoscută.

2. Se măsoară E(T) a unei soluţii etalon care conţine o cantitate cunoscută de substanţă şi E(T) a soluţiei de concentraţie necunoscută. Folosind proporţionalitatea directă între extincţie şi concentraţie, se calculează concentraţia necunoscută după formula:

$$C_x = C_{et} \cdot \frac{E_x}{E_{et}}$$

în care:

C_x = concentraţia soluţiei de analizat;

C_{et} = concentraţia soluţiei etalon;

E_x = extincţia soluţiei de analizat;

E_{et} = extincţia soluţiei etalon.

În calculele efectuate se va ţine seama de volumul soluţiilor colorate ce au fost supuse determinării.

Pentru însuşirea principiilor enunţate se recomandă calcularea şi trasarea curbei etalon pentru dozarea ionului NH_4^+ conform tabelului de mai jos:

Reactiv	1	2	3	4	5	M	P
Soluţie etalon (ml)	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	-	x ml sol. de analizat
Sare Seignette (ml)	2	2	2	2	2	2	2
Reactiv Nessler (ml)	2	2	2	2	2	2	2

Se aduce la 100 ml (în balon cotat) cu H_2O distilată.

Se citeşte la FEK pe filtrul 3 sau la spectrofotometru la lungimea de undă de 425 nm.

Soluţia de analizat (proba "p"):

5 ml etalon ----------> la 100 ml H_2O distilată

Din aceasta: o cantitate (aproximativ 2,5 ml) reprezintă proba "p" (x din tabel la rubrica p).

Se citeşte pe curba etalon o extincţie E care corespunde la o concentraţie y.

$$concentratie(y\ mg) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\ ml$$
$$z\ mg \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 100\ ml$$
$$z = \frac{y \cdot 100}{x}\ (mg/100\ ml)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru trasarea punctelor concentraţiilor soluţiilor din curba de etalonare se aplică raţionamentul: dacă 1 ml de soluţie etalon de plecare (0,2972 g NH_4Cl se diluează la 100 ml în flacon cotat, din această soluţie se iau 5 ml care se aduc din nou la flacon cotat de 100 ml; 1 ml din această soluţie conţine 0,05 mg NH_4^+), în 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 ml (luaţi în probele 1, 2, 3, 4, 5 ale curbei etalon) se vor afla x_1; x_2; x_3; x_4; x_5 ml NH_4^+ care reprezintă punctele de pe abscisa graficului curbei etalon.

2.4.1. Determinarea concentraţiilor soluţiilor prin procedee colorimetrice

A) Determinarea substanţelor în suspensie

Se centrifughează o cantitate din apa de analizat, la 3000 rot/min timp de 15 minute şi se decantează lichidul, fără a se perturba depozitul, care este adus cantitativ, prin
intermediul apei distilate, într-o capsulă de platină.

Se evaporă la sec, se usucă în etuvă la 105°C, se lasă să se răcească şi se cântăreşte, când se obţine cantitatea totală de suspensii care se raportează la 1 litru apă.

Se calcinează apoi, în cuptor cu muflă, la 600°C timp de 15 minute şi se cântăreşte din nou, când se obţine astfel cantitatea de suspensii minerale, care se

raportează la 1 litru apă.

Diferența dintre cele două cântăriri reprezintă cantitatea de suspensii de natură organică.

B) Determinarea durității

Generalități: duritatea apei este dată de prezența tuturor cationilor din apă în afară de cationii metalelor alcaline. Deoarece ionii de calciu și magneziu se găsesc în apă în cantitate mult mai mare față de ceilalți cationi, determinarea durității va consta din determinarea concentrației acestor ioni. Apele dure sunt neplăcute la gust; la fierberea apei sărurile în exces se depun pe vase, cazane, conducte și/sau împiedică o bună fierbere a legumelor; cu săpunul dau săruri insolubile, fiind neeconomice. În fine, apele moi sunt incriminate de producerea unor afecțiuni cardio-vasculare.

Duritatea apei este de două feluri: **duritate temporară (carbonatată)**, dată de bicarbonații de calciu și magneziu prezenți în apă și **duritatea permanentă (necarbonatată)** dată de celelalte săruri de calciu și magneziu (azotați, sulfați, cloruri, fosfați etc.).

Suma celor două durități formează duritatea totală. Duritatea excesivă a apei are implicații de ordin economic.

Convențional, duritatea se exprimă în grade de duritate care pot fi **grade germane** (1 grad = 10 mg CaO) sau **grade franceze** (1 grad = 10 mg $CaCO_3$). La noi în țară, exprimarea durității se face în grade germane.

Din punct de vedere al gradelor de duritate totală apele se clasifică după cum urmează:

ape foarte moi ..... (0 - 4)
ape moi ..... (4 - 8)
ape mijlocii ..... (8 - 12)
ape relativ dure.....(12 - 18)
ape dure ..... (18 - 30)
ape foarte dure ..... (mai mare decât 30)

2.4.2. Determinarea durităţii temporare, permanente şi totale a apelor

A. Determinarea durităţii temporare a apei

Principiul metodei: constă în dozarea volumetrică a carbonaţilor acizi de calciu şi magneziu cu un acid tare, de obicei cu HCl 0,1 N în prezenţa metil-orange-ului (indicator). Au loc reacţiile:

$$Ca(HCOI_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$
$$Mg(HCOI_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Materialul necesar: apa de analizat, soluţie titrată de HCl aproximativ 0,1 N; metil-orange, apă distilată, soluţie apoasă aproximativ 0,1 N NaOH + Na_2CO_3; balon cotat, biurete; trepied; sită metalică; bec de gaz; pahar Berzelius.

Modul de lucru: într-un pahar conic se măsoară precis cu biureta 100 ml din apa de analizat şi se titrează, la rece, în prezenţa a 3-4 picături de metil-

orange, cu o soluţie de HCl 0,1 N până ce indicatorul virează de la galben la portocaliu.

Se fierbe 2-3 minute, se răceşte, iar în cazul când culoarea a revenit la galben, se continuă titrarea cu HCl până la portocaliu. Numărul de ml HCl 0,1 N utilizaţi la titrare reprezintă miligrame echivalenţi $CaO(CaCO_3)^n$ cuprinşi în volumul de apă titrată. Rezultatul se poate exprima în grade de duritate germane, sau franceze, sau în milivali (1 val = 1 echivalent gram). STAS-urile noastre (3026 - 62 şi 7313 - 70) au adoptat gradul german de duritate sub denumirea simplă de **grad de duritate.**

Gradele de duritate temporară la litrul de apă se calculează după relaţia:

$$g\ CaO = \frac{n\ .\ T\ .\ 2{,}803}{3{,}6465}$$

(grade germane de duritate temporară)

unde:

n = volumul HCl;

T = soluţie de HCL utilizată la titrare.

sau:

$$g\ CaO = \frac{n\ .\ T\ .\ 5{,}0035}{3{,}6465}$$

(grade franceze de duritate temporară)

unde:

n = volumul HCl;

T = soluție de HCL utilizată la titrare.

B) Determinarea durității permanente a apelor

Modul de lucru: într-o capsulă de mărime potrivită se introduc 100 ml apă de analizat, se adaugă un exces (25 ml) de soluție titrată de Na_2CO_3 0,1 N și apoi totul se evaporă la uscare pe baie de apă. În timpul evaporării au loc următoarele reacții:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3$$

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + MgCO_3$$

Reziduul din capsulă se reia cu puțină apă proaspătă fiartă, se filtrează, se spală de 4 ori cu apă caldă, se răcește și apoi se titrează în prezență de metil-orange, cu HCl 0,1 N.

De exemplu, dacă la titrarea filtratului s-au consumat 21,5 ml HCl 0,1 N înseamnă că pentru precipitarea sărurilor de calciu și magneziu s-au utilizat 3,5 ml Na_2CO_3 0,1 N. Prin urmare, duritatea permanentă este 3,5 miliechivalenți, adică egală cu 3,5 x 2,8 = 9,8 grade germane.

C) Determinarea durității totale

C.1. Metoda WARTA - PFEIFER

După cum s-a arătat mai înainte, suma celor două durități (dt+dp = d) reprezintă **duritatea totală.**

Titrimetric, duritatea totală a apei poate fi determinată direct prin metoda WARTA - PFEIFER.

Principiul metodei: constă în precipitarea ionilor de calciu şi de magneziu cu ajutorul unei soluţii 0,1 N de NaOH + Na_2CO_3 în părţi egale (aşa-numita leşie), care se adaugă în exces şi apoi titrarea excesului de leşie cu HCl 0,1 N.

Sărurile de calciu sunt precipitate de către Na_2CO_3, iar cele de magneziu de căre NaOH conform reacţiilor:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$$

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaCl$$

Precipitatul se îndepărtează prin filtrare, iar excesul de leşie (Na_2CO_3 + NaOH) se titrează cu HCl 0,1 N.

Prepararea şi titrarea soluţiei de NaOH + Na_2CO_3 (leşie): Soluţia decinormală de leşie trebuie să conţină în echivalenţă de trei ori mai mult Na_2CO_3 decât NaOH. Se va cântări 3/4 . 0,1/2 Na_2CO_3 = 3/4 . 0,1 . 106/2 = 4 g Na_2CO_3 (anhidru) şi 1/4 . 0,1 NaOH = 1/4 . 0,1 . 40 = 1 g NaOH care se dizolvă într-un litru de apă distilată într-un balon cotat.

Titrul leşiei se exprimă în mg CaO sau mg $CaCO_3$ şi se stabileşte cu HCl 0,1 N în prezenţa metil-orange-ului până ce indicatorul virează de la galben la portocaliu, după care se fierbe 2-3 minute şi dacă la răcire culoarea revine la galben se continuă titrarea până la portocaliu.

Dacă pentru 20 ml leşie s-au consumat n ml HCl 0,1 N cu factorul F, atunci titrul leşiei exprimat în mg CaO va fi:

$$T_{mg\ CaO} = \frac{n \cdot T \cdot 2{,}804}{20}$$

sau

$$T_{mg\ CaCO_3} = \frac{n \cdot F \cdot 5{,}004}{20}$$

Modul de lucru: se măsoară 100 ml din apa de analizat exact neutralizată (proba pe care s-a determinat duritatea temporară), se adaugă un exces de leşie (20 - 40 ml), se fierbe timp de 4 - 5 minute, când precipită $CaCO_3$ şi $Mg(OH)_2$ şi apoi se lasă să se răcească. După răcire se trece cantitativ soluţia şi precipitatul într-un balon cotat de 200 ml. Se spală paharul cu apă distilată fiartă, se completează până la semn cu apă distilată şi apoi se agită bine pentru omogenizare, după care se filtrează pe un filtru creţ uscat, într-o biuretă uscată. Din filtrat se măsoară exact 100 ml într-un vas conic şi se titrează excesul de leşie cu acid clorhidric 0,1 N în prezenţa indicatorului metil-orange. Se fierbe 2 - 3 minute după care se răceşte şi în cazul când culoarea revine la galben, se continuă titrarea până la viraj constant.

Dacă, de exemplu, s-au folosit 30 ml de leşie care are T = 2,25 mg CaO pentru 100 ml apă, într-un balon cotat de 200 ml, iar pentru titrarea celor 100 ml filtrat, măsurat din balonul cotat de 200 ml, care conţine excesul de leşie corespunzător, s-au folosit 6,0 ml HCl 0,1 N cu F = 0,986, pentru calcularea durităţii totale exprimată în grade germane se face următorul raţionament.

Cei 30 ml leşie corespund la 30 x 2,25 = 67,50 mg CaO. Leşia din cei 100 ml filtrat corespunde la 6,0 x 0,986 x 2,804 = 16,78 mg CaO şi deci la 200 ml sunt 16,78 x 2 = 33,56 mg CaO corespunzător excesului de leşie. Duritatea totală va fi prin urmare:

67,50 - 33,56 = 33,94 grade germane

Apa analizată este deci foarte dură.

Duritatea permanentă se poate calcula scăzând duritatea temporară din duritatea totală, precum şi cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

C.2. Metoda complexometrică

Principiul metodei: ionii de calciu şi magneziu au proprietatea de a forma complexe de tip chelat cu sarea de sodiu a acidului etilen-diamintatraacetic, incolori, solubili şi nedisociabili. Sfârşitul reacţiei este marcat de indicatorii specifici cum ar fi negrul de eriocrom.

Reactivi:

- complexon III, 0,01 M: se cântăresc 3,7226 g complexon III, se dizolvă în câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 1000 ml apoi se completează la semn cu apă bidistilată;

- clorură de calciu, soluţie, se prepară cântărind la balanţa analitică 1 g carbonat de calciu ($CaCO_3$) ţinut în prealabil 2 ore la etuvă la 105°C şi răcit în exicator, se dizolvă în acid clorhidric 10%, într-un balon cotat de 1000 ml, adăugându-se picătură cu picătură, pentru a evita excesul de acid şi agitând continuu. După dizolvarea completă a carbonatului se completează la semn cu apă bidistilată.

1 ml din această soluţie conţine 1 mg $CaCO_3$;

1 mg $CaCO_3$ corespunde la 0,561 mg deCaO;

- soluţia tampon: se cântăresc 5,40 g clorură de amoniu care se trec cu câţiva ml de apă bidistilată într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 35 ml soluţie de amoniac conc. şi se completează la semn cu apă bidistilată;

- indicator negru de eriocrom: 0,1 g eriocrom T se mojarează bine cu 10 g clorură de sodiu, se foloseşte ca pulbere;

- acid clorhidric 10%.

Factorul soluţiei de complexon se stabileşte astfel: 10 ml din soluţia de clorură de calciu se introduc într-un flacon Erlenmeyer peste care se adaugă 1 ml soluţie tampon, cca 0,1 g indicator eriocrom T şi circa 15 ml apă bidistilată. Se titrează cu soluţie de complexon III până ce culoarea virează de la roşu ca vinul, la albastru net.

$$F = \frac{V}{V_1}$$

unde:

V = ml de soluţie de clorură de calciu;

V_1 = ml de soluţie de complexon folosiţi la titrare.

Modul de lucru: se iau 25 ml apă de analizat şi se introduc într-un balon cu fundul plat de 100 ml. Se diluează volumul până la 50 ml cu apă bidistilată. Se adaugă 1 ml soluţie tampon pentru a obţine pH-ul 10 şi 0,1 g indicator eriocrom T, apoi se titrează cu soluţie de complexon III până ce culoarea virează de la roşu ca vinul, la albastru net.

Calcul:

$$grade\ duritate\ totala/dm^3 = \frac{V \,.\, f.\ 0{,}561}{v \,.\, 10} \,.\, 1000$$

unde:

V = ml soluție de complexon 0,01 M folosiți la titrare;

f = factorul soluției de complexon;

0,561 = echivalentul în mg CaO pentru 1 ml sol. de complexon 0,01 M;

v = cantitatea de apă luată în lucru, în ml;

10 = mg CaO corespunzător unui grad de duritate.

Observație: în cazul unui consum de soluție de complexon care depășește 5 ml se va lua în lucru o cantitate mai mică de apă.

2.5. DETERMINAREA CLORULUI DIN APĂ

Generalități

Clorurile din apă provin din sol sau în urma unei poluări de origine animală sau umană când concentrația variază în timp.

În apele dulci se găsesc cantități mici de cloruri: 0 - 10 mg NaCl/l.

În unele bălți sărate, precum Amara, Jirlău, conținutul de cloruri crește

putând ajunge la 5,9 - 6,3 mg NaCl/l.

În râurile din regiunile saline concentraţia în cloruri poate ajunge la 1000 mg/l.

A) Metoda MOHR

Principiul metodei: ionul clor reacţionează cu azotatul de argint în mediu neutru pentru a forma clorura de argint, insolubilă. Sfârşitul reacţiei este indicat de cromatul de potasiu:

$$Cl^- + AgNO_3 \text{ --------> } AgCl + NO_3^-$$

$$CrO_4K_2 + 2AgNO_3 \text{ --------> } CrO_4Ag_2 + 2KNO_3$$

Interferenţe: reacţia nu este specifică deoarece şi ceilalţi halogeni dau aceeaşi reacţie cu azotatul de argint dar fiind prezenţi în apă în concentraţie mică faţă de cloruri, interferenţa lor poate fi neglijată.

Sulfiţii de asemenea influenţează reacţia, de aceea în prezenţa lor se adaugă în proba de apă 1 ml apă oxigenată 30% sau se foloseşte metoda VOLHARD.

Reactivi:

- azotat de argint, soluţie 0,02 N sau 0,1 N, se cântăresc 3,46 g respectiv 17,3 g azotat de argint, se trec cantitativ în câte un balon cotat de 1000 ml şi se completează la semn cu apă bidistilată;

- clorură de sodiu, soluţie 0,1 N, se cântăresc 0,585 g NaCl p.a. uscată 12 ore la 105°C, se trec cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, apoi se completează până la semn cu apă bidistilată, după dizolvarea completă. Soluţia se foloseşte pentru determinarea factorului soluţiei de azotat de argint;

- cromat de potasiu, soluţie 10%;
- hidroxid de sodiu 0,1 N;
- acid sulfuric 0,1 N;
- roşu neutru, soluţie alcoolică 0,05%.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat, se neutralizează în prezenţă de roşu neutru cu H_2SO_4 0,1 N sau NaOH 0,1 N. Se ia din nou aceeaşi cantitate de apă şi se introduce de la început cantitatea exactă de NaOH sau H_2SO_4 pentru netutralizare. Se adaugă 2 picături de cromat de potasiu şi se titrează cu azotat de argint 0,02 N (dacă conţinutul în cloruri este sub 50 mg/dm^3) sau 0,1 N (dacă conţinutul de cloruri este peste 50 mg/dm^3) până ce culoarea virează de la galben-verzui la galben-brun.

Calcul:

$$mg\ Cl^-/dm^3 = \frac{V \cdot f \cdot 0{,}7092}{100} \cdot 1000$$

unde:

V = ml soluţie azotat de argint 0,02 N folosiţi la titrare;

f = factorul soluţiei de azotat de argint 0,02 N (sau 0,1 N);

0,7092 = echivalentul în mg Cl^- al unui ml de azotat de argint 0,02 N (în cazul folosirii unei soluţii 0,1 N echivalentul în mg Cl^- al unui ml de $AgNO_3$ este 3,55).

B) Metoda CHARPENTIER - VOLHARD

Dacă apele conţin cantităţi apreciabile de fosfaţi sau sulfiţi, pentru determinarea clorurilor se foloseşte metoda VOLHARD.

Principiul metodei: clorurile sunt precipitate în prezenţa acidului azotic cu un exces de azotat de argint, excesul fiind apoi titrat cu sulfocianura de amoniu în prezenţa alaunului de fier:

$$Cl^- + AgNO_3 \longrightarrow ClAg + NO_3^-$$
$$(NH_4)SCN + AgNO_3 \longrightarrow AgSCN + (NH_4)NO_3$$
$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow Fe(SCN)_3$$

Interferenţe: sulfurile, hiposulfiţii şi substanţele organice prezente în cantitate mare deranjează determinarea. Ele se pot distruge prin oxidare astfel: se măsoară într-un flacon Erlenmeyer 100 ml apă de analizat, se fierbe timp de 5 minute în prezenţa unei cantităţi de permanganat până la obţinerea unei coloraţii slab roz. Excesul de permanganat este îndepărtat cu nitrit de sodiu. După răcire, se completează la volumul iniţial.

Reactivi:

- acid azotic 1:1;
- azotat de argint, soluţie 0,1 N;
- sulfocianură de amoniu, soluţie 0,1 N;
- alaun feriamoniacal: 10 g alaun feriamoniacal se dizolvă în 50 ml apă bidistilată. Se filtrează şi în filtrat se adaugă câteva picături de acid azotic până la decolorare.

Modul de lucru: se iau 100 ml apă de analizat (dacă este cazul tratată pentru îndepărtat substanţe interferente), se introduc într-un flacon Erlenmeyer de 300 ml, se acidulează cu 3 ml acid azotic 1:1 şi se adaugă 10 ml azotat de argint 0,1 N şi 1 ml alaun feriamoniacal. Se omogenizează bine proba şi excesul de azotat de argint se titrează cu tiocianat de amoniu 0,1 N până la apariţia unei coloraţii roşcate care persistă.

Calcul:

$$mg\ Cl^-/dm^3 = \frac{(V \cdot f - v) \cdot 3{,}55}{100} \cdot 1000$$

V = ml azotat de argint 0,1 N introduşi în probă;

v = ml sulfocianură de amoniu 0,1 N folosiţi la titrarea excesului de azotat de argint;

f = factorul soluţiei de azotat de argint;

3,55 = echivalentul în mg Cl^- al unui ml de azotat de argint 0,1 N.

2.6. DETERMINAREA AMONIACULUI DIN APĂ

Generalităţi

Amoniacul rezultă în apă din degradarea incompletă a substanţelor organice care conţin azot, sau poate proveni de asemenea din sol. El reprezintă primul stadiu destadiu de descompunere al substanţelor organice cu conţinut de

azot în molecula lor şi de aceea ne indică o poluare recentă (ore-zile) şi în consecinţă foarte periculoasă.

2.6.1. Determinarea calitativă a amoniacului

Aceasta se realizează cu reactiv NESSLER (tetraiodomercuriat dipotasic), în mediu de KOH, caz în care se obţine o coloraţie galben-portocalie până la roşu, datorită formării iodurii amidooxidimercurice conform reacţiei:

$$NH_3 + 2K_2(HgI_4) + 3KOH = \begin{matrix} O \\ / \\ Hg \end{matrix} \begin{matrix} Hg^+ \\ \backslash \\ NH_2 \; I^- \end{matrix} + 7KI + H_2O$$

Reacţia prezentată are loc în trei faze.

Determinarea NH_3 este influenţată de duritate, prezenţa în apă a fierului, manganului, aluminiului sulfurilor şi acidului carbonic, cât şi, eventual, de culoarea apei de analizat.

Duritatea de peste 10° trebuie îndepărtată, în care scop se adaugă 100ml apă de analizat 2 ml dintr-o soluţie în părţi egale NaOH şi Na_2CO_3 10%, situaţia în care se îndepărtează totodată şi sărurile de fier, mangan şi aluminiu, precum şi H_2CO_3 liber; la o duritate mai mică de 10° se adaugă sare Seignette. Pentru îndepărtarea sulfurilor se adaugă 100 ml apă uzată 10 picături acetat de zinc 3% iar pentru îndepărtarea culorii la 100 ml apă se adaugă 0,1 g de hidroxid de aluminiu.

Determinarea mai este influenţată şi de prezenţa clorului, care este îndepărtat prin adăugarea a 1-2 ml de tiosulfat de Na 4% sau arsenit de Na 1‰.

Aceasta mai este influenţată şi de prezenţa aminelor, cloraminelor, acetonei, aldehidelor şi alcoolilor, caz în care determinarea trebuie efectuată în distilatul apei.

Reactivi:

- reactiv Nessler (tetraiodomercuriat de potasiu);
- reactiv sare Seignette (tartrat dublu de sodiu şi potasiu) 50%.

Modul de lucru: la 50 ml apă de analizat limpede şi incoloră (tratată în prealabil, dacă este cazul, pentru îndepărtarea interferenţelor) se adaugă 2 ml soluţie sare Seignette şi 2 ml reactiv Nessler când, în prezenţa amoniacului se produce o culoare galbenă până la galben - roşu.

Această reacţie poate fi folosită şi pentru determinarea cantitativă a amoniacului, prin compararea culorii obţinute cu cea a unei soluţii etalon de NH_4Cl. Rezultatele se exprimă în mg NH^+_4 la litru.

* Roşu neutral (clorhidrat de amino-dimetilamino-metilfenazină) - soluţie alcoolică, în domeniul de pH 6,8 - 8,4 trece de la roşu la galben - maroniu:

- acid - roşu;
- bazic - galben.

* **soluţia etalon:** 0,2972 NH_4Cl se dizolvă şi se aduc la 100 ml într-un flacon cotat. 5 ml din această soluţie se dizolvă din nou la 100 ml într-un flacon cotat. 1 ml din soluţia diluată (II) va conţine 0,05 mg NH^+_4/ml. Soluţia diluată se va repartiza în baloane cotate de 50 ml după tabelul de mai jos în vederea realizării curbei etalon.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAȘI

Nr. crt.	Etalon (ml)	AD (ml)	Concentrație ($mgNH^+_4/e$)	E	F
1.	0,0	50,0	0		
2.	0,5	49,5	0,5		
3.	1,0	49,0	1,0		
4.	1,5	48,7	1,5		
5.	2,0	48,0	2,0		
6.	2,5	47,0	2,5		
7.	3,0	47,0	3,0		
8.	3,5	46,5	3,5		

Modul de lucru este identic cu cel descris la determinarea calitativă a amoniacului, extincțiile citindu-se la $\lambda = 470$ nm după 10 minute de la adăugarea reactivilor. Din extincția fiecărei probe etalon se scade extincția probei martor. Diferența $P - P_0$ se reprezintă grafic funcție de concentrație. Se calculează factorul curbei cu ajutorul căruia se va calcula concentrația soluției de analizat, după următoarea formulă:

$$c = \frac{E}{f}$$

unde:

C = concentraţia probei de analizat;

E = extincţia probei de analizat;

f = factorul curbei de etalonare.

2.7. DETERMINAREA NITRAŢILOR DIN APELE POLUATE

Generalităţi

Nitraţii din apă provin din sol, dar mai ales în urma mineralizării substanţelor organice poluante de natură proteică sau din fertilizatori şi pesticide ce conţin azot. Ei pot avea o acţiune directă asupra organismului prin blocarea hemoglobinei cu formarea de methemoglobină dar şi una indirectă prin scăderea rezistenţei generale a organismului şi favorizarea infecţiilor, a unor afecţiuni respiratorii şi digestive. În fine, nitraţii pot constitui un factor de dezvoltare al algelor sau al altor vegetale acvatice.

Determinarea nitraţilor din sursele de apă este foarte importantă pentru stabilirea condiţiilor de potabilitate a acestora.

Determinările se efectuează numai în probe proaspete de apă sau în probe de apă perfect conservate.

BCU "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

Identificarea NO_3^- şi a nitraţilor

1. Reacţia cu acidul fenol-2,4-disulfonic (acidul nitro-fenol-disulfonic), în prezenţa NaOH (12%) sau a unei soluţii amoniacale (reactiv Nessler) - culoare galbenă.

2. Reacţia cu difenilamină soluţie sulfurică sau tetrafenil-hidrazina - albastru intens.

3. Reacţia cu H_2SO_4 concentrat - NO_2 (la cald), - vapori bruni cu miros caracteristic.

4. Reacţia cu brucină în soluţie - rezultă un complex colorat în roşu care trece în portocaliu, galben, verde.

Brucina este într-o soluţie de acid sulfuric concentrat în mediu puternic acidulat.

5. Reacţia LINDO - peste 0,5 ml soluţie de testat la care se adaugă:

- 1 picătură HCl;
- 1 picătură soluţie apoasă 10% resorcinol;
- 2 ml H_2SO_4 concentrat.

Se obţină o coloraţie roşie - portocalie.

6. Reacţia LOOF - peste soluţia de testat se adaugă o soluţie formată din 0,5 g salicilat de sodiu dizolvat în 5 ml de apă distilată, peste care se adaugă 10 ml H_2SO_4 concentrat. Trebuie să se obţină o coloraţie galben-roşie.

7. Reacţia TASSINARI - PIAZZA - peste proba de testat se adaugă o soluţie de KOH şi pulbere de Zn, apoi se încălzeşte. Trebuie să se degaje NH_3.

Determinarea cantitativă a nitraţilor se poate face prin metode gravimetrice, volumetrice şi optice.

A. METODE OPTICE:

Sunt cele mai frecvent utilizate. Principiile care stau la baza acestora sunt următoarele:

a) măsurarea absorbţiei în U. V.;

b) nitrarea acizilor fenol - sulfonici şi a altor reactivi organici;

c) reducerea azotaţilor la azotiţi, urmată de diazotare şi cuplare;

d) reducerea azotaţilor până la NH_3 şi dozarea acestuia.

a) Măsurarea absorbţiei în U. V.

La proba de apă se adaugă cantităţi egale de H_2SO_4 şi HCl şi se măsoară absorbanţa soluţiei la 210 nm. Examinarea densităţii optice se efectuează faţă de o probă martor în care azotaţii au fost descompuşi în mediu acid cu Zn şi Cu. Ca probă martor se poate utiliza apa distilată la care s-a adăugat H_2SO_4. Interferenţa substanţelor organice se poate elimina cu mangal.

B. METODE COLORIMETRICE:

Metoda cu brucină - $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot 4H_2O$

Reactivul formează compuşi coloraţi cu ionul NO_3^-; în cazul acestei reacţii ionii comuni din apă au o interferenţă nulă sau foarte slabă. Pentru eliminarea interferenţei materiei organice şi a fierului bivalent, prin proba de apă

se barbotează timp de 20 minute un curent de aer. Brucina permite determinarea unor concentraţii de 0,05 - 0,08 mg NO^-_3/l.

Modul de lucru:

- se introduc 10 ml din soluţia de analizat într-un balon cotat de 50 ml;

- se adaugă 0,20 ml dintr-o soluţie de brucină (1 g brucină în 50 ml cloroform-$CHCl_3$), iar apoi se daugă 20 ml H_2SO_4 concentrat p.a.;

- se lasă în repaus 5 - 10 minute, timp în care apare o coloraţie stabilă galbenă;

- se completează cu apă distilată până la semn şi se măsoară extincţia la 410 nm în comparaţie cu martorul (proba oarbă). Calculul se face folosind curba de etalonare de la metoda cu acid 2,4-fenoldisulfonic.

Pot apărea interferenţe produse de: Fe > 20 mg/l; NH_3 şi PO_3^{3-} > 50 mg/l; H_3PO_4 şi Na_2SiO_3 > 200 ml/l; Cl^- > 100 mg/l şi NaOH > 200 mg/l reactiv.

Metoda cu acid fenol-2,4-disulfonic

Principiul metodei: nitraţii au proprietatea de a reacţiona cu acidul fenol disulfonic formând nitroderivaţi de culoare galbenă a căror intensitate este proporţională cu concentraţia nitraţilor.

Interferenţe: metoda este interferată de ionul de clor în concentraţie de peste 200 mg/dm^3 care se poate îndepărta prin tratare cu o soluţie de sulfat de argint şi apoi filtrată. Se spală precipitatul cu câţiva ml de apă bidistilată, apoi

filtratul se evaporă pe baia de apă până la volumul inițial. Este indicat să rămână un mic exces de cloruri și nu de sulfat de argint.

Reactivi:

- acidul fenol disulfonic se prepară din 12 g fenol cristalizat de culoare albă care se dizolvă în 78,26 ml acid sulfuric cu densitate de 1,84, încălzit în prealabil la fierbere pentru îndepărtarea urmelor de acid azotic;
- amoniac soluțiue 25%;
- soluție etalon pentru azotați: se cântăresc 0,1631 g azotat de potasiu uscat peste noapte în etuvă la 105°C, se trece cantitativ într-o capsulă de sticlă sau porțelan și se evapoară pe baia de apă la sec. După răcire se introduce 1 ml acid fenol-disulfonic, se umezește întreaga suprafață a reziduului și se lasă în repaus 15 minute să reacționeze. Se introduc aproximativ 10 ml de apă bidistilată și apoi amoniac cu picătura până apare culoarea galben - orange, persistentă și nu se mai intensifică. Se trece conținutul cantitativ într-un balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă bidistilată, 1 ml din această soluție conține 1,0 mg NO^-_3;
- soluția etalon de lucru se prepară prin diluarea soluției stoc pentru a obține o concentrație de 0,1 mg NO_3/ml;
- sulfat de aluminiu 5%.

Modul de lucru: determinarea nitraților se face în ziua recoltării probei pentru a evita modificarea concentrației. Dacă apele sunt tulburi sau colorate se tratează cu 2 ml soluție de sulfat de aluminiu pentru 50 ml apă de analizat, se lasă să se limpezească și din lichidul supernatant sau din apa ca atare se iau 10 ml, se introduc într-o capsulă de sticlă sau de porțelan și de evaporă la sec pe baia de apă. După răcire, se introduce în capsulă 1 ml acid fenol-disulfonic, se

umezeşte întreaga suprafaţă a reziduului şi se lasă în repaus 15 minute. Se adaugă 2 ml apă bidistilată şi amoniacul cu picătura până ce culoarea galbenă formată nu se mai intensifică (mediu alcalin). Se trece conţinutul capsulei cantitativ într-un cilindru gradat şi se completează volumul p-ână la 10 ml cu apă bidistilată.

Intensitatea coloraţiei se citeşte la spectrofotometru la lungimea de undă 410 nm, folosind cuva de 1 cm drum optic. Valoarea extincţiei se citeşte pe curba de etalonare şi se obţine concentraţia în mg NO^-_3/dm^3.

Curba de etalonare se întocmeşte după modelul de mai jos:

Soluţie etalon de lucru	ml	0,1	0,2	0,4	1,0	1,4	1,8	2,4	3,0	4,0
Apă distilată	ml	19,9	19,8	19,6	19,0	18,6	18,2	17,6	17,0	16,0
Conc. în No_3^-/dm^3	ml	0,5	1,0	2,0	5,0	7,0	9,0	12,0	15,0	20,0

Extincţiile se citesc la spectrofotometru în aceleaşi condiţii ca şi proba de apă. Se trasează curba şi se determină factorul de pantă prin raportul dintre concentraţie şi extincţie după formula:

$$f = \frac{E}{C} \Rightarrow C = \frac{E}{f}$$

unde:

f = factorul de pantă;

C = concentraţia din etalon;

E = extincţia corespunzătoare etalonului respectiv.

Se face media aritmetică pentru valorile lui "f" corespunzătoare tuturor etaloanelor şi cu această medie se amplifică valoarea extincţiei obţinută pentru proba de analizat rezultând mg NO_3^-/dm^3.

Observaţii: dacă probele de apă conţin nitraţi peste 20 mg/dm³ se ia o cantitate mai mică de apă în lucru şi se diluează.

2.8. DETERMINAREA NITRIŢILOR (NO_2^-) DIN APĂ

Generalităţi

Nitriţii din apă provin din oxidarea incompletă a amoniacului în prezenţa bacteriilor nitrificatoare. Ei reprezintă un stadiu mai avansat al proceselor de descompunere a substanţelor organice ce conţin azot şi în consecinţă prezenţa lor sau creşterea concentraţiei normale din apă ne arată o poluare mai veche (zile - săptămâni) şi deci mai puţin periculoasă.

Nitriţii din apă pot avea şi o proveniență tehnică caz în care concentraţia lor este constantă în timp.

O apă potabilă nu trebuie să conţină nitriţi sau eventual, concentraţia lor nu trebuie să varieze în timp.

Determinările se fac numai în probe proaspete de apă sau perfect conservate. Dacă trece un timp mai îndelungat între recoltarea probelor de apă şi analiza azotiţilor, aceşti compuşi trebuie conservaţi prin adăugarea de săruri de Hg^{2+}. Adăugarea la probele de apă de analizat a unei cantităţi de cloroform permite conservarea acesteia pentru un termen de peste 100 zile.

Determinarea calitativă

Se bazează pe reacţia **PETER - GRIESS** cînd se obţine cu acidul sulfanilic şi α - aftil - amină, la temperatura de 70 - 80°C, un azo-derivat colorat roz-roşu; acidul naftil-amino-diazo-benzen-sulfonic.

Reactivi:

- reactivul PETER-GRIESS - format din:

◆ soluţia a = acid sulfanilic: se dizolvă 1,6 g acid sulfanilic în 200 ml acid acetic 30%;

◆ soluţia b = α-naftil amină: se dizolvă 1 g α-naftilamină în 50 ml apă distilată şi se filtrează, prinzând filtratul într-un balon cotat de 200 ml. Se completează la semn cu acid acetic 30%.

În momentul întrebuinţării se amestecă părţi egale din cele două soluţii a şi b.

Modul de lucru: Într-o eprubetă gradată, de capacitate 20-25 ml se introduc 10 ml soluţie de analizat (apă filtrată sau dacă este cazul decolorată cu

cărbune activ) şi se adaugă 1 ml din reactivul PETER-GRIESS (0,5 ml soluţia a şi 0,5 ml soluţie b); se completează cu apă distilată până la volumul de 15 ml şi se ţine eprubeta în interiorul unei băi de apă la fierbere 2-3 minute când, în prezenţa nitriţilor, apare o coloraţie roz-roşie, mai mult sau mai puţin intensă, funcţie de conţinutul de nitriţi.

Pentru analiza de teren reactivul poate fi utilizat în stare solidă, obţinut prin amestecarea unor cantităţi egale de acid melanilic şi clorhidrat de 1-natfilamină. La 50 ml probă de apă se adaugă 0,1 g reactiv şi culoarea se compară cu standarde preparate din cristal violet şi fuxină bazică.

Determinarea cantitativă

Se face colorimetric cu acid naftionic şi β-naftol, cu reactivul PETER-GRIESS sau cu o serie de alţi reactivi organici ca: p-diamino-difenilsulfonă şi difenil-amină, p-nitronilină şi guaiazulen, sulfamidă şi N-(1-naftiletilen-diamină), clorpromazină, roşu neutru, brucină, stricină, salipirină şi benzidină, o-tolidină.

În determinarea colorimetrică folosind reactivul PETER-GRIESS de la determinarea calitativă, se compară culoarea obţinută cu cea a unei soluţii etalon (1,50 g $NaNO_2$/l soluţie-stoc) din care se iau 0,5 ml şi se diluează la 1000 ml; 1 ml soluţie va conţine deci 0,5 μg NO^-_2.

Stabilirea curbei de etalonare: se folosesc eprubete gradate de capacitatea 20-25 ml, se adaugă în fiecare 1, 2, 3, 4, 5, ...10 ml soluţie etalon diluată, se completează cu apă distilată la volumul de 10 ml şi se procedează mai departe conform modului de lucru indicat la metoda calitativă de analiză. Se trasează curba de etalonare după citirea extincţiilor corespunzătoare la FEK pe filtru 3,

în cuve de grosimea de 10 mm sau la Spekol la λ 520 nm şi în cuva de 1 cm.

Determinarea cantitativă a nitriţilor: se mai poate face şi cu ajutorul o-tolidinei.

Principiul acestei metode constă în faptul că nitriţii dau cu o-tolidină o coloraţie galbenă colorimetrabilă ca urmare a formării unui azoderivat (cis).

Reacţia are loc în două faze:

I. în prima fază o-tolidina se oxidează pe seama ionilor NO^-_2, care se reduce cu formarea unui nitrozo-derivat.

II. în faza a doua ditrozo-derivatul format reacţionează cu o altă moleculă de o-tolidină, cu formarea azoderivatului (cis).

Reacţia este interferată cu ionii $Cr_2O_7^{2-}$, Cu^{2+}, Fe^{3+}, IO_3^-, IO_4^- care dau cu o-tolidina o coloraţie albastră; de asemenea, reacţia mai este interferată şi de ionii VO_2^{2+} şi $Sb_2O_5^{2-}$ care dau cu o-tolidina o coloraţie galbenă.

Reactivi:

1. soluţie etalon (stoc) de $NaNO_2$;
2. soluţie etalon diluată de $NaNO_2$;
3. soluţie de o-tolidină;
4. soluţie NH_4F 10%.

Modul de lucru: într-o capsulă de sticlă se introduc 10-50 ml apă de analizat, se neutralizează şi se evaporă pe baie de apă până la uscare, se adaugă 3 ml apă distilată, 1 ml $(NH_4)F$ (pentru complexarea ionilor Fe^{3+}) şi 1 ml soluţie acetică de o-tolidină. După 10 minute se citeşte extincţia la spectrofotometru FEK; dacă este necesar, se centrifughează în prealabil soluţia colorată şi cu ajutorul curbei de etalonare se stabileşte proporţia de NO_2^- din probă, raportându-se apoi rezultatul la litrul de apă poluată.

Curba de etalonare: se construieşte astfel:

1. Din soluţia etalon de lucru (preparată din 2,5 ml soluţie stoc aduse la 1000 ml cu apă distilată), 1 ml conţin 2,5 μg NO_2^-, se iau în eprubete gradate 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 ml.

2. Se aduc eprubetele la 4 ml cu apă distilată.

3. Într-o eprubetă se iau 4 ml apă distilată (martorul).

4. În etaloane şi în martor se adaugă 1 ml reactiv (o-tolidină).

5. După 10 minute se citesc extincţiile la FEK pe filtrul 3 în cuva de 1 cm sau la Spekol la lungimea de undă $\lambda = 437$ nm în cuva de 1 cm.

2.9. DETERMINAREA SULFULUI ŞI ANIONILOR DERIVAŢI

Generalităţi

În ape sulful se poate afla sub formă de sulf liber, hidrogen sulfurat, sulfuri, tiosulfaţi, sulfiţi şi sulfaţi.

Datorită capacităţii elementului de a se oxida la lumină şi aer sau de a se reduce pe seama activităţii microorganismelor, este indicat să se efectueze analizele imediat dupa recoltarea probelor. În cazul în care acest lucru nu este posibil, probele trebuie conservate în vase bine închise ţinute la întuneric şi frig.

Sulful liber - apele care conţin sulf liber au aspect coloidal lăptos. Proba de apă se agită cu tricloetilenă, în care sulful se dizolvă. După separarea fazelor solventul organic se elimină prin evaporare iar sulful rămâne ca reziduu. Apoi se dizolvă reziduul în acetonă, se adaugă KOH în metanol iar cetosolul colorat

în verde albastru se compară fotometric cu standardele existente.

Anionul S^{2-} - în funcţie de pH-ul apelor există echilibru între formele hidrogen sulfurat, sulfură acidă şi sulfură neutră.

$$H_2S <==========> HS^- <==========> S^{2-}$$

Anionul S^{2-} se analizează în mod obişnuit în apele termominerale şi în apele poluate.

Proprietăţile ionului SO_4^{2-}

Reacţii de identificare ale ionului SO_4^{2-} - sulful se determină ca ion sulfat SO_4^{2-}.

Anionul sulfuric SO_4^{2-} este incolor. Sulfaţii sunt în general insolubili în apă, parţiali solubili în sulfatul de Ag şi în cel de Ca.

Sulfaţii de Ba, Pb, Sr şi sulfaţii bazici sunt insolubili în apă.

Reacţiile de identificare ale ionului SO_4^{2-} sunt:

1. Cu $BaCl_2$ ——> $BaSO_4$ - insolubil în acizi, sub forma unui precipitat de culoare alb cristalin.

2. Cu $Pb(CH_3\text{-}COO)_2$ ————> $PbSO_4$ - solubil în alcali sub forma unui precipitat de culoare alb cristalin.

3. Cu $AgNO_3$ în soluţie ————> Ag_2SO_4 - sub forma unui precipitat de culoare alb cristalin.

Metoda volumetrică de determinare a S_2^-

Metoda constă în evaluarea cantității de I_2 redusă de ionul sulfat dintr-un anumit volum de apă. Astfel, la un volum cunoscut de soluție I_2 de concentrație N/20 sau N/100 se adaugă o mică cantitate de HCl (0,02 ml soluție HCl pentru 100 ml soluție I_2) și câteva picături de amidon. Apoi se titrează cu proba de apă până la decolorare. Se poate proceda și invers: la nu anumit volum din proba de apă se adaugă un exces de soluție I_2 și apoi se titrează excesul de I_2 cu tiosulfat de sodiu, în prezență de amidon. Odată cu anionul, S^{2-} se titrează și anionii sulfit și tiosulfat deci metoda iodometrică conduce la un rezultat global al acestor anioni.

Dacă proba de apă trebuie transportată în vederea efectuării analizei, pentru conservarea anionului S^{2-} se adaugă o soluție acetat de Zn, caz în care are loc reacția:

$$S^{2-} + Zn(CH_3COOH)_2 \longrightarrow ZnS + 2CH_3COO^-$$

După separarea prin filtrare, la precipitatul de ZnS se adaugă un exces de soluție titrată de I_2 și acid sulfuric. Apoi excesul de I_2 se titrează cu tiosulfat, în prezență de amidon.

Metode volumetrice de determinare a SO_4^{2-}

Pentru determinarea volumetrică a ionului SO_4^{2-} din ape se utilizează metode bazate pe următoarele principii:

a) precipitarea cu cationi (Ba^{2+}, Pb^{2+}) și retitrarea excesului cu EDTA;

b) trecerea probei de apă prin rășini schimbătoare de ioni iar H_2SO_4 eliberat se titrează cu NaOH;

c) titrare directă cu Ba^{2+} sau Pb^{2+} a ionului SO_4^{2-} în prezenţa unor indicatori specifici cationilor respectivi.

Titrarea indirectă cu săruri de bariu

Titrarea complexometrică - 100 ml de probă de apă se neutralizează cu HNO_3 şi se fierb pentru eliminarea CO_2. La soluţia fierbinte se adaugă 10 ml $BaCl_2$ şi se lasă să se răcească.

Se completează volumul soluţiei cu apă distilată şi se lasă în repaus pentru sedimentarea precipitatului de $BaSO_4$. Se pipetează 50 ml din soluţia limpede într-un vas conic, se adaugă 1 ml soluţie tampon cu pH=10 (obţinut din NH_4OH concentrat în 1000ml apă distilată), un vârf de spatulă de indicator negru Eriocrom negru T şi se titrează cu o soluţie de complexon III care corespunde la 0,96 mg SO_4^{2-}, până la virarea indicatorului la coloraţia albastru clar.

Într-o probă separată de apă cu acelaşi volum se determină suma Ca^{2+}, Mg^{2+}, prin titrare cu complexon III în aceleaşi condiţii, fără să se adauge $BaCl_2$.

Diferenţa dintre cele două titrări, arată tocmai volumul soluţiei de complexon III consumat la titrarea excesului de ioni Ba^{2+}.

Calcul:

$$mg\ SO_4^{2-}/dm^3 = \frac{g\ .\ 0{,}4115}{250}\ .\ 1000$$

unde:

g = greutatea precipitatului de sulfat de bariu în mg;

0,4115 = echivalentul unui mg $BaSO_4$ în mg SO_4^{2-}.

Metoda turbidimetrică de determinare a SO_4^{2-}

Principiul metodei: sulfaţii sunt precipitaţi sub formă de sulfat de bariu şi menţinuţi în suspensie.

Interferenţe: culoarea şi turbiditatea pot interfera determinarea. Îndepărtarea lor se face prin flocularea cu clorură de aluminiu sau prin diluarea probei cu apă.

Reactivi şi materialul necesar:

- agitator magnetic;
- spectrofotometru;
- lingură de metal calibrată cu care să se măsoare 0,25 - 0,35 g clorură de bariu;
- tampon I: se dizolvă 30 g clorură de magneziu ($MgCl_2.6H_2O$), 5 g acetat de sodiu ($CH_3COONa.3H_2O$), 1 g KNO_3 şi 20 ml CH_3COOH în 500 ml apă bidistilată şi apoi se completează până la 1000 ml cu apă bidistilată;
- tampon II: (se foloseşte când concentraţia sulfaţilor din apă este sub 10 mg/dm^3), se dizolvă 30 g $MgCl_2.6H_2O$), 5 g acetat de sodiu; 1,0 g KNO_3; 0,111 g sulfat de sodiu (Na_2SO_4) şi 20 ml CH_3COOH în 500 ml apă bidistilată şi apoi se completează volumul până la 1000 ml cu apă bidistilată;

- clorură de bariu, cristale ($BaCl_2.2H_2O$);

- etalon pentru sulfat preparat din 1,478 g Na_2SO_4 care se dizolvă în 500 ml apă bidistilată şi se completează volumul la 1000 ml cu apă bidistilată. Soluţia conţine 1 mg SO_4^{2-}/ml.

Metoda gravimetrică de determinare a SO_4^{2-}

Principiul metodei: sulfaţii sunt precipitaţi în mediu de acid clorhidric, sub formă de sulfat de bariu care apoi este cântărit.

Reactivi:

- roşu de metil 0,1%;

- soluţie de acid clorhidric 1:1;

- soluţie de clorură de bariu: se dizolvă 100 g $BaCl_2 . 2H_2O$ într-un litru de apă bidistilată;

- soluţie de azotat de argint 1% acidulată cu 1 ml HNO_3 concentrat.

Modul de lucru: se iau într-un pahar Berzelius 250 ml de apă de analizat şi se neutralizează cu HCl 1:1 în prezenţa rosului de metil 0,1%, adăugându-se apoi un exces de 2 ml HCl 1:1. Se încălzeşte la fierbere, direct până la precipitarea completă a sulfaţilor, adăugându-se un exces de 2 ml de clorură de bariu. Se agită uşor, apoi se lasă pe baia de apă până la depunerea completă a precipitatului (aproximativ 3 ore). După 12 ore se filtrează printr-un filtru cantitativ şi se spală precipitatul reţinut pe filtru cu apă fierbinte până la îndepărtarea completă a ionului de clor (verificarea cu soluţie de azotat de argint). Filtrul ce conţine precipitatul este introdus într-un creuzet de platină tarat şi se calcinează cu atenţie într-un cuptor de calcinare până la greutate constantă.

Modul de lucru: se măsoară 50 ml apă de analizat, într-un flacon Erlenmeyer de 250 ml. Dacă proba conține sulfați peste 15 mg/dm^3 se adaugă 10 ml din soluția tampon I, iar dacă conține sub 15 mg/dm^3 se introduc în probă 10 ml din soluția tampon II. Paralel, se pregătește și o probă martor folosind apă bidistilată în locul apei de analizat.

Se pune flaconul Erlenmeyer cu proba de analizat pe un agitator magnetic ajustându-se viteza de agitare încât să nu stropească. Se adaugă o lingură de cristale de $BaCl_2$ pornind și cronometrul în același moment. Cristalele trebuie să se dizolve în maximum 30 secunde și să nu adere pe pereții vasului. Se agită timp de 1 minut și apoi se citește turbiditatea la un spectrofotometru la lungimea de undă $\lambda = 420$ nm și cuva de 1 cm. Valoarea extincției obținută se raportează la curba de etalonare și se obține concentrația în mg SO_4^{2-} la dm^3 de apă.

Pentru stabilirea curbei de etalonare se procedează astfel:

Soluție etalon	UM	0	0,10	0,25	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5
Apă bidistilată	ml	50	49,9	49,75	49,5	49,0	48,5	48,0	47,5
Tampon I ml	ml	0	0	0	0	10	10	10	10
Tampon II ml	ml	10	10	10	10	0	0	0	0
Concentrația SO_4^{2-}	mg	0	2	5	10	20	30	40	50

Pentru fiecare concentrație din scară se procedează în continuare ca și pentru proba de apă. Cu valorile extincțiilor obținute se trasează o curbă care va folosi pentru determinarea cantităților necunoscute de sulfați din probele de apă.

Metoda colorimetrică de determinare a SO_4^{2-}

Determinarea sulfaţilor se bazează pe tratarea acestora cu o soluţie clorhidrică de $BaCrO_4$ în exces, când se precipită $BaSO_4$ care se determină colorimetric cu o-tolidină reacţie ce duce la formarea unui complex colorat în galben.

Reacţia are loc în două faze:

În prima fază ionul SO_4^{2-} precipitat cu $BaCrO_4$ în mediu de acid clorhidric, excesul de $BaCrO_4$ fiind îndepărtat cu $CaCO_3$ ce neutralizează acidul clorhidric.

În faza a II-a, acidul cromic reacţionează cu o-tolidina care se oxidează cu formarea unei chinon-diimine.

Reactivi:

- cromat de bariu 3%;
- carbonat de calciu pulbere p.a.;
- HCl 10%;
- soluţie etalon K_2SO_4 din care 1 ml = 1 mg SO_4^{2-}. Din această soluţie se ia apoi 1 ml şi se diluează la 50 ml într-un balon cotat de 50 ml aşa încât 1 ml = 20 μg SO_4^{2-};
- soluţie KOH 10%;
- alcool etilic 96°;
- soluţie clorhidrică de o-tolidină 0,1%.

Stabilirea curbei de etalonare: se pipetează în 5 eprubete de la 0 până la 5 ml din soluţia etalon, conţinând 0, ... 500 μg SO_4^{2-}; se completează cu apă distilată la volumul de 5 ml; se adaugă 1 ml $BaCrO_4$ 3% şi se introduc eprubetele într-o baie de apă la fierbere, pentru 10 minute. După răcire la temperatura camerei se adaugă câte 0,5 g $CaCO_3$ şi se încălzesc din nou eprubetele pe baie de apă timp

de 10 minute. După răcire se adaugă câte 14 ml alcool 96% şi se lasă în repaus, timp în care se depune excesul $BaCrO_4$ şi $CaCO_3$. Se filtrează probele iar din filtrat se iau câte 5 ml la care se adaugă câte 1 ml o-tolidină 0,1%; culoarea galbenă obţinută se colorimetrează în interval de 25 minute la un fotocolorimetru FEK (filtru 4 λ = 440 nm şi cuva de 1 cm); valorile extincţiilor citite sunt înscrise pe curbă şi respectă legea LAMBERT-BEER.

Modul de lucru: Într-o capsulă de platină se introduc 50 ml apă de analizat şi se adaugă 2 ml KOH 10% şi 2 ml K_2CO_3 20%; se evaporă pe baia de apă la sec, se calcinează în cuptor electric la temperatura de 650 - 700°C, după care se aduce cantitativ într-un balon cotat de 50 ml, completându-se până la semn cu apă distilată.

După omogenizare se iau 1-5 ml, se adaugă 1 ml $BaCrO_4$ 3% şi se procedează în continuare conform metodei de lucru de la stabilirea curbei de etalonare.

Folosind curba etalon se citeşte conţinutul în ioni SO_4^{2-} (în μg) din proba analizată şi se exprimă apoi rezultatul în grame SO_4^{2-}/l.

2.10. DETERMINAREA FOSFAŢILOR ŞI POLIFOSFAŢILOR

Generalităţi

În apă fosforul se află în majoritatea cazurilor sub formă de fosfaţi. Aceştia provin din dizolvarea unor minerale şi sunt însoţiţi de anionul de fluor sau prin poluarea apelor cu îngrăşăminte chimice, detergenţi alcalini, scurgeri de la instalaţii sanitare etc.

O apă potabilă nu trebuie să conţină mai mult de 5 mg PO_4^{3-}/l, exprimat în P_2O_5. Conţinutul mai mare de fosfaţi poate constitui un indiciu preţios asupra poluării de origine animală, mai ales dacă se corelează cu dezvoltarea florei microbiene. Datorită unor alge sau microorganisme consumatoare de fosfor se impune conservarea probelor de apă până la efectuarea analizei.

Dintre metodele de conservare prin depozitare la 4°C cu adăugare de cloroform, depozitare la 4°C cu adăugare de săruri mercurice, depozitae la -10°C şi depozitare la -10° cu adăugare de săruri mercurice, trebuie preferată cea din urmă metodă.

Proprietăţi ale fosfaţilor

Fosforul se identifică sub formă de ion fosfat, $H_2PO_4^-$ monobazic, HPO_4^{2-} bibazic, PO_4^{3-} fosfat terţiar. Anionul PO_4^{3-} este incolor.

Fosfaţii primari sunt solubili în apă şi dau o reacţie acidă.

Fosfaţii secundari sunt puţin solubili în apă şi reacţionează alcalin cu indicatorul metil-orange.

Fosfaţii terţiari sunt insolubili în apă şi reacţionează alcalin cu fenolftaleina.

Reacţii de identificare ale ionului PO_4^{3-}

a) $AgNO_3$ ——> $AgPO_4$ ——> precipitat galben, solubil în HNO_3

b) Mixtura ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$) ——> $MgNH_4PO_4$ ——> precipitat cristalin solubil în acizi minerali şi acid acetic

c) $(NH_4)MoO_4$ ——> $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ——> precipitat galben

molibdat de amoniu *fosfomolibdat de amoniu*

$SnCl_2$ ——> Mo^{6+} ——> $(MoO_4 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot 2H_2O$ —

(sol. 5%)

—> coloraţie albastru intens

Metoda de determinare

Majoritatea metodelor de determinare a fosfaţilor din apă se bazează pe proprietatea ionului PO_4^{3-} de a reacţiona cu molibdatul de amoniu în mediu puternic de acid azotic:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3P(Mo_3O_{10}) + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$$

O reacţie asemănătoare are loc şi între H_3PO_4 şi acid silicic, motiv pentru care, în prealabil, acesta din urmă trebuie insolubilizat şi separat din proba supusă analizei.

Precipitatul galben de fosfomolibdat de amoniu se poate analiza gravimetric, volumetric după dizolvare în soluţii de hidroxizi sau colorimetric după reduceri cu clorură stanoasă, acid ascorbic etc. la albastru de molibden.

Datorită faptului că în ape cantitatea de fosfaţi este mică, metodele gravimetrice sunt foarte rar utilizate.

Metodele volumetrice

Se utilizează numai în cazurile în care apele sunt puternic poluate conţinând deci cantităţi mari de fosfaţi.

O probă de 100 ml de apă filtrată se aduce la fierbere şi se tratează prin agitare cu 150 ml soluţie reactiv format din Me_4NO_3, acid citric, molibdat de amoniu, apă distilată; după dizolvare se amestecă MNO_3 în proporţie de 1 : 1, (sau cu HNO_3 a unui metal).

Se fierbe proba cu reactivul timp de 2-3 minute iar după sedimentarea precipitatului se filtrează prin creuzet cu masă filtrantă şi se spală cu KNO_3 1%.

Creuzetul cu precipitat se transferă într-un pahar şi se dizolvă cu un volum cunoscut de NaOH 0,25 N. Excesul de hidroxid se titrează cu HNO_3 0,25 N în prezenţa indicatorului roşu de metil. Prin diferenţă se află volumul (V) al soluţiei de NaOH necesar dizolvării precipitatului.

$$mg\ PO_4^{3-} = V \cdot \frac{1000}{100} \cdot 1{,}033$$

unde:

1,033 = echivalentul ionului PO_4^{3-}.

Metode colorimetrice

Sunt cele mai frecvent utilizate şi se bazează pe utilizarea de diferiţi reactivi specifici.

a) Metoda cu molibdat de amoniu

Principiul metodei: molibdatul de amoniu formează cu PO_4^{3-} un heteropoliacid care poate fi redus la albastru de molibden cu un reducător organic sau anorganic. Complexul de culoare albastră se fotocolorimetrează, intensitatea coloraţiei fiind proporţională cu concentraţia ionului PO_4^{3-}.

Reactivi:

1. H_2SO_4 5%; 11,6 ml H_2SO_4 concentrat (d = 1,84) se diluează până la 400 ml cu apă distilată.

2. Clorură de sodiu (NaCl) cristalizată p.a.

3. Soluție molibdat de amoniu p.a.: 10 gr molibdat de amoniu se dizolvă cu apă distilată și se aduce la 100 ml; la această soluție se mai adaugă 300 ml soluție H_2SO_4 1:1 diluat (în volume).

4. Folii de staniu: se taie o bandă de 10 cm lungime și 1 cm lățime. O astfel de foiță se poate folosi de trei ori. După terminarea analizei se spală bine și se păstrează în apă distilată până la următoarea analiză. **Pregătirea foiței de staniu:** cu 10 minute înainte de întrebuințare se introduce foița de staniu într-o soluție diluată de H_2SO_4 (1,5 ml H_2SO_4 concentrat în 50 ml de apă distilată), apoi se spală cu apă distilată și se poate introduce în probă.

Modul de lucru: 20 ml de probă sau o cantitate mai mică, diluată la 20 ml, se introduc într-un pahar Erlenmeyer. Se adaugă câteva picături de fenolftaleină și se tratează cu H_2SO_4 5% până la dispariția culorii roz.

Într-un alt pahar Erlenmeyer de 50 ml se cântăresc 0,5 g NaCl p.a. și se introduce o probă de 20 ml de apă similară celei de mai sus, se adaugă aceeași cantitate de H_2SO_4 anterior determinată și apoi 0,1 ml soluție **molibdat de amoniu.** Se agită până la dizolvarea NaCl și apoi se introduce foița de staniu. Se agită și se lasă în repaus timp de 10 minute, pentru dezvoltarea culorii. După acest timp se transvazează soluția din pahar într-o eprubetă curată și uscată, astfel încât foița de staniu să rămână în pahar.

În paralel, se va lucra o **probă martor cu 20 ml apă distilată.** Proba se fotocolorimetrează la 700 nm față de apă distilată. Cu valoarea extincției obținute se citește de pe curba de etalonare concentrația de fosfați exprimată în mg PO_4^{3-} /l.

Curba de etalonare: 1,431 g K_2PO_4 uscat la 100°C se dizolvă într-un litru de apă distilată, apoi 1 ml din această soluție se aduce la 1000ml cu apă distilată. Pentru stabilirea curbei de etalonare, într-o serie de vase conice de 150 ml se introduc între 0 și 4 ml soluție etalon cu concentrația de 1 mg PO_4^{3-}/l. Se respectă indicațiile de lucru pentru fotocolimetrie probei de analizat.

b) Polifosfații

Se transformă mai întâi în fosfați și apoi aceștia se determină printr-o metodă obișnuită.

Efectuând două determinări - una înainte de transformare și alta după transformare - se poate face distincția între ortofosfați și polifosfați.

La 100 ml apă de analizat se adaugă o picătură de fenolftaleină. Dacă soluția devine roz, se decolorează adaugând cu picătura acid sulfuric 1:2 și încă 2 ml în exces. Soluția se concentrează prin fierbere până la un volum de 40 ml, operație prin care polifosfații se transformă în ortofosfați. Apoi se analizează ortofosfații prin precipitare cu $(NH_4)_2MoO_4$.

Polifosfații din apa potabilă - după hidroliza polifosfaților cu acid sulfuric la 95°C, se adaugă $(NH_4)_2MoO_4$, sulfat de hidrazină ca reducător și acid sulfuric iar soluția se încălzește la 95°C, timp de 35 minute. După răcire se măsoară absorbanța la 750 nm.

Polifosfații din apa de robinet - se oxidează la fosfați prin tratare cu persulfat de sodiu. Se adaugă Na_2MoO_4 iar fosfomolibdatul se extrage cu acetat de etil la pH = 1,2 examinându-se apoi absorbanța. Prin această extracție se elimină interferența complexului de siliciu care rămâne în faza apoasă.

Polifosfaţii din apele curgătoare poluate - trec în ortofosfaţi prin oxidare cu acid percloric. Se adaugă $(NH_4)_2MoO_4$ iar fosfomolibdatul se extrage cu acetat de butil. După reducere cu clorură de staniu se măsoară absorbanţa la 725 nm.

Metoda cu sulfocianură - se foloseşte pentru determinarea fosfaţiilor din apele naturale. O parte alicotă din proba de apă se transferă într-o pâlnie de separare şi se tratează cu $(NH_4)_2MoO_4$ şi $HClO_4$. După 5 minute se adaugă un volum cunoscut de acetat de butil şi se agită. O porţiune din faza organică se transferă într-un vas şi se tratează cu clorură de staniu în acid clorhidric 5,5 N şi cu sulfat de cupru în $HClO_4$ 5 N. Soluţia se încălzeşte, se agită pentru omogenizare iar după răcire se tratează cu NH_4SCN. În final se măsoară absorbţia fazei organice la 460 nm.

2.11. DETERMINAREA POLUANŢILOR DE NATURĂ ORGANICĂ

Determinarea indicelui de oxidabilitate

Indicele de oxidabilitate (consum de permanganat) se determină cu oxidarea $KMnO_4$, în mediu acid (în cazul apelor cu un conţinut de cloruri mai mic de 300 mg/l), sau în mediu alcalin (în cazul apelor cu un conţinut mai mare de 300 mg/l).

În primul caz - **în mediu acid** - oxidarea substanţelor organice la CO_2, H_2O, NH_3, etc. are loc sub acţiunea ionului permanganic care, primind cinci electroni, se reduce la Mn^{2+}, conform reacţie:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \longrightarrow MN^{2+} + 4H_2O$$

Excesul de $KMnO_4$ este apoi redus, de acidul oxalic, la $MnSO_4$, acidul oxalic oxidându-se la CO_2:

$$COOH\text{-}COOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Reactivi:

- soluţie de $KMnO_4$ 0,01 N;
- soluţie de acid oxalic 0,01 N;
- soluţie de acid sulfuric 25%.

Modul de lucru: Într-un flacon Erlenmeyer de cantitate 200 ml, se introduc 50 ml apă de analizat, se adaugă 3 ml acid sulfuric 25%, 10 ml soluţie $KMnO_4$ 0,01 N şi se fierb 10 minute; se răceşte conţinutul până la 70°C, se adaugă 10 ml acid oxalic 0,01 N apoi se titrează cu $KMnO_4$ până la slab roz.

1 ml $KMnO_4$ 0,01 N = 0,316 mg $KMnO_4$ = 0,08 mg O_2

Calcul:

$$substanta\ organica\ (mg\ KMnO_4)/l = [(N + N_1) \cdot f - N_2] \cdot 0{,}31$$

unde:

N = mililitri $KMnO_4$ adăugaţi iniţial (10 ml);
N_1 = mililitri $KMnO_4$ titrat;
N_2 = mililitri de acid oxalic adăugaţi (10 ml);
f = factorul soluţiei de $KMnO_4$ 0,01 N;
V = volumul de apă luat în analiză (50 ml).

Rezultatul se poate exprima în mg oxigen:

1 ml $KMnO_4$ 0,01 N = 0,253 mg O_2

În apele care conţin substanţe minerale care ar consuma ionii de MnO_4^-, cum ar fi: Fe^{2+}, NO_2^-, S^{2-}, se face o titrare separată cu $KMnO_4$, la temperatura camerei; numărul de mililitri $KMnO_4$ folosiţi, reprezentând consumul de către substanţele minerale respective, se scade din numărul de mililitri de $KMnO_4$ folosiţi la titrarea la cald.

În cel de-al doilea caz - în mediul alcalin - ionul permanganat primeşte doar trei electroni, reducându-se la MnO_2, conform reacţiei:

$$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \text{---------} > MnO_2 + 2H_2O$$

Excesul de permanganat de potasiu este apoi retitrat, în mediu de acid sulfuric, cu acid oxalic, ca şi în primul caz.

Totodată şi MnO_4 format, reacţionează, la acidularea soluţiei cu acid sulfuric, cu acidul oxalic, reducându-se tot la Mn^{2+}:

$$COOH\text{-}COOH + MnO_4 + 2H_2SO_4 \text{----} > 2CO_2 + MnSO_4 + 2H_2O$$

Modul de lucru: într-un balon Erlenmeyer se introduc 50 ml apă de analizat, 0,5 ml NaOH 10% şi 10 ml $KMnO_4$ 0,01 N; se fierbe conţinutul balonului 10 minute după care se răceşte la 70°C, se adaugă 3 ml acid sulfuric 25% şi 10 ml acid oxalic 0,01 N şi se titrează cu $KMnO_4$, până la nuanţa slab roz persistentă. Calculul se face ca şi în primul caz.

Testul de putrescibilitate şi proba de stabilitate

Generalităţi: substanţele organice într-o apă cu conţinut de oxigen foarte scăzut sau absent suferă o descompunere anaerobă emanând un miros dezagreabil; spunem că apa este putrescibilă.

Principiul metodei: albastrul de metilen se reduce într-un mediu fără oxigen la leucobază, incoloră. Decolorarea albastrului de metilen se face cu atât mai repede cu cât pH-ul mediului este mai scăzut.

Reactivi: albastru de metilen, soluţie 0,5%.

Modul de lucru: într-o sticlă de 100 ml care se închide ermetic se introduc 0,1 ml albastru de metilen soluţie 0,5% şi se completează volumul până la dop cu apa de cercetat. Se închide imediat sticla evitând pe cât posibil contactul cu aerul în timpul manipulării.

Operaţiunea se efectuează la locul de recoltare. Se păstrează în laborator la temperatura de cca 20°C la întuneric. Se observă decolorarea albastrului de metilen şi se notează după cât timp s-a obţinut decolorarea completă.

Calitatea apei se apreciază după următorul tabel:

Timp necesar decolorării albastrului de metilen (zile)	Stabilitate relativă (%)	Timp necesar decolorării albastrului de metilen (zile)	Stabilitate relativă (%)
0,5	11	11	92
1,0	21	12	94
1,5	30	13	95

Timp necesar decolorării albastrului de metilen (zile)	Stabilitate relativă (%)	Timp necesar decolorării albastrului de metilen (zile)	Stabilitate relativă (%)
2,0	37	14	96
2,5	44	16	97
3,0	50	18	98
4,0	60	20	99
5,0	68		
6,0	75		
7,0	80		
8,0	84		
9,0	87		
10	90		

Stabilitatea relativă a apei este un raport între cantitatea de oxigen conținută și cantitatea de oxigen necesară pentru oxidarea substanțelor organice prezente în apă.

Stabilitatea este inversul putrescibilității.

Dacă decolorarea albastrului de metilen nu începe mai devreme de 7 zile, stabilitatea este considerată suficientă.

Testul de putrescibilitate ne dă indicații asupra timpului când apar reacțiile anaerobe în apa de cercetat.

2.12. DETERMINAREA FENOLILOR

Generalităţi

Fenolul şi omologii săi sunt utilizaţi în industriile de medicamente, mase plastice, coloranţi, explozibili,etc.

El impurifică atât atmosfera cât şi apele reziduale, solul etc.

Accidental pot apare intoxicaţii mortale cu fenoli. Determinarea sa se poate face în aer, ape reziduale, sol, plante, precum şi în produsele biologice şi organice.

Fenolul este o substanţă toxică pentru sistemul nervos şi are o acţiune puternic iritantă.

Concentraţia maximă admisibilă a fenolului în aer este de 0,005 mg/l. Fenolul poate pătrunde pe cale respiratorie (vapori sau pulberi rezultate din condensările vaporilor), transcutanat sau digestiv. El nu se fixează efectiv pe unele organe.

În organism acesta suferă transformarea, în majoritatea cazurilor, până la CO_2 şi apă. Aproape în totalitate compuşii fenolici (liberi şi conjugaţi) se elimină prin urină; prin aerul expirat şi prin fecale.

Fenolul se găseşte în mod normal în mici cantităţi în organism. La acesta se adaugă şi fenolul introdus prin alimente (afumături) şi medicamente (salicilaţi).

Doza letală este de 4-16 g; doza toxică este de 1g. În cazurile de intoxicaţii accidentale cu fenoli interesează nu numai doza absorbită ci şi mărimea suprafeţei de contact, doza de absorţie cât şi sensibilitatea individuală.

Copiii sunt foarte sensibili la acest produs toxic. Fenolul este caustic chiar la concentraţii de 2%; soluţii mai concentrate produc necroze şi gangrenă fenolică tipică, prin leziuni vasculare.

Deoarece acesta este anestezic, nu se simte durerea de la început, ceea ce

favorizează prelungirea contactului toxicului cu suprafaţa cutanată şi creşte pericolul intoxicaţiei prin resorbţie. Pentru resorbţie sunt mai periculoase soluţiile de fenoli decât fenolul pur lichefiat, deoarece acesta din urmă se solidifică îndată ce a cauterizat superficial tegumentul, încetinind resorbţia.

Causticitatea poate determina leziuni mortale la nivelul tubului digestiv (ca şi acizi minerali). Datorită sensibilizării cutanate pe care o produce fenolul induce formarea eczemelor.

Unele date experimentale indică posibilitatea acţiunii cancerigene a fenolului şi compuşilor săi.

2.12.1. Identificarea fenolului

Identificarea fenolului se poate realiza prin:

1. **Miros** - pentru sensibilitatea de 1/28000.

2. **Reacţia cu apă de brom**

Fenolul în soluţie apoasă, dă cu apa de brom un precipitat abundent, alb, deoarece se formează tribromfenolul care cu exces de brom dă p-cetotetrabrom-benzenul.

3. **Reacţia cu $FeCl_3$**

Soluţia apoasă de fenol dă cu cristale de $FeCl_3$ o coloraţie violetă. Soluţiile vechi de $FeCl_3$ conţin acid clorhidric datorită hidrolizei ceea ce împiedică reacţia cu fenolul; reacţia este de asemeni împiedicată de alcool. Sensibilitatea reacţiei este de 1/1000. Reacţia este comună tuturor fenolilor cu excepţia hidrochinonei care dă chinonă. Pentru a deosebi fenolul de acidul salicilic, care dă aceeaşi reacţie, se procedează astfel: lichidul se alcalinizează cu bicarbonat de sodiu, care transformă

numai acidul salicilic în sare; la extragerea cu eter, numai fenolul este extras şi, deci, dă reacţia cu $FeCl_3$.

4. Reacţia GRANDWALL-LAJOUX (reacţia α-nitrofenolilor):

Câţiva mililitri soluţie de analizat se alcalinizează şi se evaporă într-o capsulă de porţelan pe baie de apă. Se adaugă apoi 1 ml amestec nitrant - acid azotic + acid sulfuric concentrat (3:1). Se lasă în repaus 15 minute; se diluează cu 10 ml apă distilată şi se adaugă 10 ml amoniac concentrat; în prezenţa fenolului apare o culoare galbenă, colorimetrabilă, care se datoreşte formării nitrofenolilor. Sensibilitatea reacţiei este de 1/600.000.

5. Reacţia cu sulfat feros

Se tratează câţiva mililitri soluţie fenolică cu 2-4 picături sulfat feros 1% şi un volum egal de apă oxigenată. Apare o culoare verde (sau galben roşu) care prin alcalinizare trece în roşu-brun.

6. Reacţia JACQUEMIN

La o soluţie fenolică se adaugă câteva picături de anilină 1/100 şi 0,5 ml NaOCl 10%; în prezenţa fenolului apare o coloraţie albastră datorită apariţiei indofenol-fenilchinonă, care virează în roşu prin acidulare. Dacă fenolul este absent apare o culoare violet-purpurie. Sensibilitatea reacţiei este de 1/1000.

7. Reacţia ESCAISCH

La circa 10 ml soluţie fenolică se adaugă 5-10 picături amoniac apoi 0,51 g/persulfat de sodiu şi 4-5 picături soluţie azotat de Ag 0,1 N; în prezenţa fenolului apare o culoare verde, care virează imediat în albastru, în cazul când în soluţie concentraţia fenolului este sub 0,05% fenol, respectiv 0,5 mg în probă, se obţine o culoare galbenă.

8. Reacţia ROSENBLATT

Soluţia de analizat se alcalinizează cu Na_2CO_3 şi apoi se tratează cu soluţie 4-aminoantipirină 2% şi soluţie de fericianură de potasiu 8%; în prezenţa fenolilor se obţine un compus pirazolonic, a cărui culoare depinde de natura şi numărul substituienţilor din fenol. Reacţia este pozitivă numai pentru fenolii care au poziţia "para" faţă de hidroxil liberă sau substituită cu: halogeni, metoxil, hidroxil, carboxil şi gruparea sulfonică; oxidrilul fenolic trebuie să fie în mod obligatoriu liber.

2.12.2. Dozarea fenolului

Dozarea fenolului se poate face colorimetric, volumetric şi gravimetric, primele două metode şi în special metoda colorimetrică se folosesc pentru concentraţii mici de fenol.

Metoda de dozare titrimetrică

Principiu: Se tratează fenolul cu brom: formează tribromfenolul iar excesul de brom se dozează iodometric:

$$C_6H_5\text{-}OH + 3Br_2 \longrightarrow 3HBr + C_6H_6Br(OH)$$

$$Br_2 + 2KI \longrightarrow I_2 + 2KBr$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Reactivi:

1. soluţie bromat-bromură care, preparată conform reţetei corespunde cu o soluţie de brom 0,1 N (KBr 18%);
2. Acid clorhidric 35%;
3. Soluţie tiosulfat de sodiu 0,1 N;
4. Soluţie amidon 1%;

5. Soluţie etalon de fenol(0,5 g fenol se aduce la 100 ml cu apă distilată, din această cantitate se iau 10 ml şi se aduc din nou la 100 ml) din care se prepară soluţia de lucru astfel ca 1 ml = 0,5 mg fenol.

Mod de lucru: se ia o parte alicotă din lichidul de analizat (5, 10, 15 ml), se introduce într-un balon iodometric şi se adaugă 25 ml soluţie de bromat-bromură şi 2,5 ml HCl, după 15 minute de păstrare la întuneric se adaugă 1 g KI iar după 2 minute se titrează cu tiosulfat în prezenţă de amidon. În paralel, se face proba oarbă.

Calcul:

Se va ţine seama de echivalenţa:

1 ml $KBrO_3$ 0,1 N = 1,567 mg fenol

Metoda se foloseşte pentru cantităţi de fenol de ordinul mg.

2.13. DETERMINAREA DETERGENŢILOR

Generalităţi

Detergenţii sunt substanţe tensioactive care provin în apă numai din poluare şi a căror structură moleculară este formată din două grupări, o grupare hidrofobă şi alta hidrofilă. După felul cum disociază în apă, detergenţii pot fi detergenţi anionici a căror grupare hidrofilă are un caracter acid şi disociază în ionul pozitiv (cationul) şi ionul negativ (anionul) care este radicalul tensioactiv al moleculei - aceştia sunt cei mai folosiţi (alchil sulfonaţii, alchil sulfaţii şi alchil-aril-sulfonaţii

cu lanţuri drepte sau foarte ramificate); detergenţi cationici care au gruparea hidrofilă cu caracter bazic şi disociază în ionul pozitiv care este radicalul tensioactiv şi ionul negativ; detergenţi amfolitici care au o grupare hidrofilă atât bazică cât şi acidă şi în soluţie apoasă reacţionează fie ca agent de suprafaţă anionic, fie cationic în funcţie de pH; detergenţi neionici a căror grupare hidrofilă nu disociază în apă. Detergenţii au efect estetic asupra apei datorită spumei, interferă în procesul de tratare a apei şi pot fi periculoşi pentru viaţa acvatică. Diverse cercetări efectuate pe animale de experienţă au arătat că, prin modificarea tensiunii superficiale, detergenţii pot favoriza acţiunea nocivă a unor toxice, uşurând absorbţia acestora.

2.13.1. Determinarea detergenţilor anionici

Principiul metodei: detergenţii sintetici anionactivi în soluţie acidă apoasă formează cu albastrul de metilen un complex colorat albastru, hidrofob. Complexul colorat este extras cu cloroform şi se măsoară intensitatea coloraţiei care este proporţională cu concentraţia de detergenţi.

Sensibilitatea metodei este de 0,025 mg detergenţi anionactivi pe dm^3 apă de analizat.

Pregătirea probelor pentru analiză: probele de apă se iau în vase de sticlă, respectând prescripţiile în vigoare. Înainte de a lua probele de apă, vasele se spală cu soluţie de HCl (1+1), şi apoi cu apă distilată. După recoltare, în probele de apă se adaugă 2, ..., 4 cm^3 cloroform la 1000 cm^3 apă.

Determinarea trebuie efectuată în maximum 24 ore.

Aparatură:

- spetrofotometru sau fotocolorimetru cu filtru roşu (650 nm);
- pâlnii de separare cu dop rodat cu capacitatea de 500 şi 1000cm^3;

Reactivi:

- fosfat disodic, soluţie tampon pentru pH=10. Se cântăresc 10 g fosfat disodic p.a., uscat în prealabil la 110.....130°C şi se dizolvă în 900 cm^3 apă distilată; se alcalinizează soluţia la pH=10, cu soluţie de hidroxid de sodiu şi se aduce volumul soluţiei la 1000 cm^3 cu apă distilată, într-un balon cotat;
- hidroxid de sodiu, soluţie 0,1 N sau acid sulfuric 0,1 N;
- apă oxigenată 30%;
- albastru de metilen, soluţie neutră; 0,35 g albastru de metilen se dizolvă în 500 cm^3 apă distilată şi se diluează la 1000 cm^3 într-un balon cotat;
- albastru de metilen, soluţie 0,35 g albastru de metilen se dizolvă în 500 cm^3 apă distilată şi se adaugă 6,5 cm^3 acid sulfuric concentrat p.a. şi se diluează cu apă distilată la 100 cm^3 într-un balon cotat;
- cloroform p.a. sau cloroform purificat prin bidistilare;
- soluţie etalon de laurilsulfat de sodiu.

a) soluţie etalon de bază: 0,25 g laurilsulfat de sodiu se cântăresc cu precizie de 0,0002 g, se dizolvă în 100 cm^3 apă distilată proaspăt fiartă şi răcită şi se diluează la 250 cm^3, în balon cotat (1 cm^3 soluţie conţine 1 mg laurilsulfat de sodiu).

b) soluţie etalon de lucru: 2,5 cm^3 din soluţia de bază se diluează la 250 cm^3, cu apă distilată proaspăt fiartă şi răcită, în balon cotat.

1 cm^3 soluţie conţine 0,01 mg laurilsulfat de sodiu.

Soluţiile etalon de bază şi de lucru de laurilsulfat de sodiu sunt stabile numai 2 ore de la preparare şi trebuie păstrate la rece.

Interferenţe: interferenţele provocate de prezenţa clorurilor, nitraţilor, rodanurilor şi albuminei se înlătură efectuând extracţia detergenţilor întâi în mediu alcalin şi apoi în mediu acid.

Interferenţele provocate de prezenţa sulfurilor, polisulfurilor şi tiosulfaţilor se înlătură prin tratarea probei tamponate alcalin cu apă oxigenată.

Modul de lucru: Volumul probei de apă ce trebuie luat în lucru se stabileşte în funcţie de concentraţia aproximativă de detergent care se află printr-o determinare orientativă, în modul descris mai jos.

Se iau 100 cm^3 de apă de analizat şi se determină conţinutul de detergenţi aşa cum se prezintă mai jos.

Dacă valoarea extincţiei coloraţiei albastre obţinute nu se înscrie în curba de etalonare de mai jos, se face diluarea corespunzătoare a probei de apă într-un balon cotat. Dacă valoarea extincţiei coloraţiei albastre obţinute se înscrie în curba de etalonare, volumul probei de apă de analizat (ca atare sau după diluarea respectivă) se alege conform tabelului de mai jos, în funcţie de conţinutului aproximativ de detergenţi.

Conţinutul aproximativ de detergent mg/dm^3	Volumul de apă de analizat luat în lucru (cm^3)
de la 0,025 - până la 0,40	400
peste 0,40 până la 0,80	250
peste 0,80 până la 2	100
peste 2 până la 4	50
peste 4 până la 10	20
peste 10 până la 100	2

Probele de apă mai mici de 100 cm^3 se completează la 100 cm^3 cu apă distilată.

♦ Volumul de probă de apă de analizat se introduce într-o pâlnie de separare şi se neutralizează la pH = 7, dacă este cazul (cu NaOH 0,1 N) sau cu acid sulfuric 0,1 N.

♦ Se adaugă câte 10 cm^3 soluţie tampon fosfat, pentru fiecare 100 cm^3 de probă de apă.

Observaţie: în cazul când probele de apă conţine sulfuri, polisulfuri sau tiosulfaţi, se adaugă odată cu soluţia tampon de fosfat şi 1,5 cm^3 apă oxigenată, se lasă să stea 10 minute pentru oxidare şi apoi se continuă determinare.

♦ Se introduc în pâlnie 5 cm^3 soluţie de albastru de metilen şi 15 cm^3 cloroform şi se agită bine pâlnia timp de 1 minut după care se lasă să se separe straturile de lichide.

♦ Se trece stratul cloroformic într-o a doua pâlnie de separare în care s-au introdus în prealabil 100 cm^3 apă distilată şi 5 cm^3 soluţie acidă de albastru de metilen.

♦ În prima pâlnie de separare se introduc 15 cm^3 cloroform, din nou, se agită timp de 1 minut şi se lasă să se separe straturile de lichid. Se trece stratul cloroformic în a doua pâlnie de separare.

♦ Cea de a doua pâlnie de separare cu cei 30 cm^3 de extract cloroformic, se agită timp de 2 minute, se lasă să se separe straturile şi se scurge stratul cloroformic limpede, într-un balon cotat de 50 cm^3, printr-o pâlnie în care se află vată îmbibată cu cloroform.

♦ Se adaugă din nou 5 cm^3 cloroform în cea de a doua pâlnie şi se repetă extracţia, după care cloroformul se introduce tot în balonul cotat. Se

completează la semn volumul balonului cotat, cu cloroform introdus prin pâlnia cu vată şi se agită bine conţinutul.

♦ După 30 minute ţinute la întuneric, se colorimetrează, utilizând filtrul roşu (650 nm) şi se determină valoarea extincţiei probei. Din valoarea extincţiei găsite se scade valoarea extincţiei probei martor pregătită în acelaşi fel cu apă distilată în locul probei de apă de analizat.

♦ Valoarea extincţiei se înscrie pe curba de etalonare şi se citeşte concentraţia de detergent sintetic aminoactiv din soluţia cloroformică colorimetrată.

Construirea curbei de etalonare: din soluţia etalon de lucru se măsoară cu o biuretă 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 20,0; 25,0 cm^3. Fiecare porţiune se introduce într-o pâlnie de separare ce conţine 100 cm^3 apă şi se tratează conform prescripţiilor de mai sus.

Soluţiile finale coloroformice, din baloanele cotate de 50 cm^3, conţin respectiv: 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 1,4; 3,0; 3,0; 4,0; 5,0; $\mu g/cm^3$ laurilsulfat de sodiu.

Se colorimetrează utilizând filtrul roşu (650 nm) şi se determină valorile extincţiilor acestor soluţii. În paralel se face o determinare martor în aceleaşi condiţii, dar cu apă distilată în locul soluţiei etalon. Din valorile extincţiilor obţinute se scade extincţia probei-martor, apoi se construieşte diagrama pe hârtie milimetrică, trecând pe abscisă valorile concentraţiei de laurilsulfat de sodiu în $\mu g/dm^3$ şi pe ordonată valorile extincţiei.

Obsevaţie: pentru a exprima concentraţia de laurilsulfat de sodiu în mg/cm^3 se împart cu 1000 valorile exprimate în $\mu g/cm^3$. Pentru fiecare soluţie de albastru de metilen nou pregătită, se va construi o nouă curbă de etalonare.

Calcul: conţinutul de detergenţi sintetici anionactivi se calculează cu formula:

$$\frac{C \times 50}{V} \times 1000 \ (mg/dm^3)$$

unde:

C = conţinutul de laurilsulfat de sodiu în soluţie cloroformică, citită pe curba de etalonare, mg/dm^3;

V = volumul probei de analizat luat pentru determinare, în cm^3;

50 = volumul soluţiei cloroformice din balonul cotat, în cm^3.

Observaţie: în cazul când se efectuează diluări succesive ale apei de analizat, se va ţine seama de acestea în calcul.

2.14. METODELE DE ANALIZĂ BIOLOGICĂ PENTRU APRECIEREA CALITĂŢII APELOR

Pentru evaluarea cantitativă a poluării apelor în sensul sapropităţii lor, în decursul timpului şi în diverse ţări, s-au propus numeroase metode. Ele se deosebesc prin felul datelor prelucrate, sensibilitate şi gradul de dificultate, fiecare reuşind să reflecte, mai mult sau mai puţin fidel, procesul considerat, caracterizat de o mare complexitate. Complexitatea decurge din faptul că poluarea

în materii organice biodegradabile - forma cea mai veche şi cea mai generală de murdărire a apelor - în prezent este combinată cu alte tipuri de poluare (în special în substanţe toxice). Faţă de această situaţie, multe din metodele de determinare a saprobităţii, de dată mai recentă, conţin elemente de investigaţie proprii pentru ilustrarea şi a altor forme de impurificare. Câteva din aceste metode înregistrează o aplicabilitate mai largă, cum ar fi:

- ♦ metode de determinare a bonităţii apei (H. LIEBMANN, 1962);
- ♦ metode de determinare a curăţeniei relative a apei (H. KONöPP, 1955);
- ♦ metoda valenţei saprobe (H. ZELINKA-P. MARVAN, 1968);
- ♦ metoda deficitului de specii (P. KOTHÉ, 1962).

În general, metodele respective se bazează pe utilizarea "Sistemului saprobiilor". Acest sistem a fost întemeiat de KOLKWITZ şi MARSCON în 1908-1909, revizuit de KOLKWITZ în 1935 şi de LIEBMANN în 1962 - şi întruneşte numărul speciilor de organisme vegetale şi animale a căror viaţă este legată de prezenţa în apă a materiilor organice biodegradabile (saprobe), respectiv de condiţiile de mediu ce decurg din existenţa acestora.

În funcţie de capacitatea lor de a trăi într-un mediu mai bogat sau mai sărac în astfel de substanţe, speciile de organisme incluse în sistemul saprobiilor - considerate conducătoare în analiza biologică - sunt grupate în categorii corespunzătoare la 4 trepte sau zone de saprobitate: polisabrobă (p), α-mezosaprobă (α), β-mezosaprobă (β), oligosaprobă (o).

Speciile polisaprobe şi α-mezosaprobe sunt caracteristice pentru ape foarte puternic încărcate şi respectiv puternic încărcate cu materii oeganice

biodegradabile; speciile β-mezosaprobe sunt proprii pentru ape moderat sau uşor impurificate cu astfel de substanţe; speciile oligo-saprobe sunt caracteristice pentru apele cu încărcare foarte redusă şi prezenţa lor sugerează o apă puţin impurificată, practic curată.

2.14.1. Metoda de determinare a bonităţii apelor (H. LIEBMANN, 1962)

Principiu: După această metodă, aprecierea calităţii unei ape se realizează prin investigaţii combinate, fizico-chimice, bacteriologice şi biologice, acestea din urmă bazându-se pe folosirea sistemului saprobiilor.

Procedeul de lucru: Conform prevederilor metodei, speciile de organisme găsite într-o secţiune cercetată se compară cu cele incluse de sistemul saprobiilor şi se estimează cărei categorii de saprobitate aparţin majoritatea lor. Se apreciază că această majoritate desemnează apartenenţa biomasei investigate, în ansamblu, la zona saprobă respectivă, ceea ce reflectă gradul de încărcare cu materii organice biodegradabile ale apei în secţiunea dată.

Concomitent cu încărcarea în zona saprobă sugerată de majoritatea speciilor indicatoare prezente, se fac menţiuni - pe bază de observaţii de teren şi laborator - privind unele procese biologice posibile generate de poluare şi care conduc la poluare, cu caracter secundar, cum sunt:

- "înflorirea apei" - dezvoltarea excesivă a unor compunente ale fitoplanctonului;
- "înciupercirea apei" - dezvoltarea masivă a unor microorganisme caracteristice apelor cu conţinut ridicat în substanţe organice degradabile

(termenul de "înciupercire" este impropriu, deoarece astfel de dezvoltări înregistrează mai frecvent bacteria Spherotillus care poate fi asociată ci ciuperca Leptomitus, putându-se adăuga şi unele protozoare-uliciate).

De asemenea, se fac menţiuni privind efectele biologice provocate de unii poluanţi specifici, toxici, care conduc la:

- ◆ depopulări - distrugeri ale florei şi faunei dintr-un sector de râu;
- ◆ letalităţi repetate de peşti dintr-un sector de râu.

Observaţiile date cu caracter biologic, împreună cu caracteristicile unor principali parametri chimici, care reflectă condiţiile de viaţă în biotopul dat: oxigenul dizolvat (mg O_2/l şi saturaţia %), consum biochimic de oxigen, combinaţiile în care se găseşte N, eventuale substanţe toxice rezultate din descompuneri (NH_3 şi H_2S) ca şi gradul de încărcare bacteriană, concură la aprecierea calităţii apei, respectiv încadrarea ei într-o clasă de bonitate.

Metoda prevede patru calse de bonitate a apei, acestea definindu-se prin următorii parametri chimico-biologici:

a) clasa de bonitate IV:

- ◆ apă foarte poluată sub aspectul încărcării cu materii organice biodegradabile;
- ◆ sunt prezente substanţe macromoleculare, în special proteine şi polipeptide, hidraţi de carbon;
- ◆ oxigenul dizolvat datorită proceselor intense de descompunere a materiilor organice lipseşte sau există în cantităţi foarte reduse, corespunzând la saturaţii de până 10%;

◆ consumul biochimic de oxigen la 5 zile ajunge la 80-100% din cantitatea inițială;

◆ este prezent NH_3 și posibil HS;

◆ în mâlul de culoare neagră se evidențiază, frecvent, prezența sulfurilor de fier;

◆ bacteriile saprofite sunt dezvoltate în masă - peste 1 milion germeni/ml apă;

◆ în afara bacteriilor se întâlnesc puține specii de organisme, reprezentate de numeroși indivizi. Obișnuit, flora nu include reprezentanți ai diatomeelor, cloroficeelor, plantelor superioare, iar fauna ai briozoarelor, crustaceelor, gasteropodelor, lamelibranhiatelor, peștilor;

◆ speciile prezente aparțin aproape în exclusivitate microorganismelor, în special mononucleare (protozoare);

◆ sunt caracteristice diverse specii de protozoare - ciliate, flagelate, rizopode - rari rotiferi, unele larve de insecte, diptere și diverse oligochete-tubificide;

b) clasa de bonitate III:

◆ apă puternic poluată din punct de vedere al cantității în materii organice biodegradabile;

◆ acestea sunt constituite mai ales din aminoacizi și hidrați de carbon mai puțin complecși;

◆ paralel cu procesele de biodegradare a substanțelor organice au loc și unele de oxidare a produselor rezultate, evidențiindu-se prezența azotiților;

◆ concentrația de O_2 dizolvat atinge valori corespunzătoare saturației de 25-50% în cazul unor procese de înflorire, se înregistrează o variație

diurnă accentuată a concentraţiei de O_2 dizolvat, ziua putându-se realiza suprasaturaţii;

- consumul biochimic de O_2 la 5 zile este de 50-80% din cantitatea iniţială;
- bacteriile saprofite sunt puternic dezvoltate, peste 100.000 germeni/ml apă;
- lipsesc reprezentanţi ai spongierilor şi briozoarelor;
- sunt prezente specii de alge albastre, verzi, diatomee, unele plante superioare şi specii de crustacei, gasteropode, insecte, precum şi unii peşti, multe dintre speciile respective fiind caracteristice;

c) clasa de bonitate II:

- apă slab poluata în sensul conţinutului de materii organice biodegradabile;
- continuă cu intensitate crescută procesele de oxidare şi mineralizare, azotul se găseşte sub formă de azotaţi;
- consumul biochimic de O_2 nu depăşeşte 10-20% din cantitatea iniţială;
- concentraţia de O_2 dizolvat înregistrează valori apropiate de saturaţie;
- bacteriile saprofite marchează densităţi mai mici de 100.000 germeni/ml apă;
- există o varietate mare de plante şi animale, reprezentaţi printr-un număr de indivizi nu prea mare;
- înfloririle sunt rare, puţin caracteristice;
- este tipică diversitatea mare a diatomeelor, cloroficeelor, lamelibranhiatelor, microcrustaceelor şi insectelor;

d) clasa de bonitate I:

♦ apa foarte puţin poluată în privinţa conţinutului în materii organice biodegradabile;

♦ mineralizarea produşilor rezultaţi din biodegradări este încheiată;

♦ azotul se găseşte sub formă de azotati;

♦ concentraţia O_2 dizolvat corespunde limitei de saturaţie;

♦ consumul biochimic de O_2 poate înregistra valori până la 10% din concentraţia iniţială;

♦ numărul bacteriilor saprofite este sub 100 germeni/ml apă;

♦ diversitatea speciilor vegetale şi animale este ridicată (putând fi însă mai mică decât în clasa II-a de bonitate, mai ales în ceea ce priveşte algele), insectele fiind deosebit de bine reprezentate şi caracteristice.

În cadrul parametrilor chimici urmăriţi un rol foarte important în interpretarea rezultatelor revine consumului biochimic de O_2 la 5 zile; semnificaţia lui se reduce în cazul prezenţei în apă a diverselor substanţe chimice.

Reprezentarea rezultatelor: Rezultatele privind clasa de bonitate în care se încadrează un curs de apă sau sectoare ale acesteia, stabilite pe baza procedeului anterior, se reprezintă grafic. În prezentarea grafică dată - aplicată pentru prima dată de autorul acestei metode la Dunăre, pe parcursul ei în R.F.G., cele 4 clase de bonitate principale, ca şi intermediare, se evidenţiază prin culori diferite şi anume:

0	clasa de bonitate I	- albastru
0-β	clasa de bonitate I-II	- albastru şi verde (benzi alternative)

β	clasa de bonitate	II	- verde
β-α	clasa de bonitate	II-III	- verde şi galben (benzi alternative)
α	clasa de bonitate	III	- galben
p-α	clasa de bonitate	III-IV	- galben şi roşu (benzi alternative)
p	clasa de bonitate	IV	- roşu

Pentru celelalte forme de impurificare se folosesc, de asemenea, culori sau alte semne convenţionale, astfel:

- zonele de apă "înflorită" se indică prin puncte negre;
- zonele de apă ce conţin în masa lor flocoane de *Sphaerotillus* sau manifestând o înciupercire se semnalează prin linii oblice negre, iar când acesta se află mai mult depuse pe maluri, liniile se fac discontinuu;
- zonele cu apă afectată de deversări de substanţe toxice se colorează în negru, în cazul în care acestea conduc la depopularea (distrugerea populaţiei acvatice) şi se marchează cu o linie onulată, când determină o sărăcire a florei şi faunei (pustiire biologică);
- zonele în care se înregistrează letalităţi repetate ale peştilor se particularizează prin intermediul semnului plus. În schemele respective sunt indicate şi debitele medii şi minime ale râului pe parcursul urmărit, notându-se şi barajele existente sau proiectate.

Indicaţii suplimentare: cercetarea bonităţii apei după această metodă se poate aplica şi în cazul apelor stătătoare, la lacuri adânci, prezentând stratificări ale maselor de apă, se poate face o cartare separată a hipolimnionului şi a epilimnionului.

2.14.2. Metoda de determinare a stării de curăţenie relativă (H. KNÖPP, 1954)

Principiul metodei: Aprecierea calităţii unei ape se face pe baza sistemului saprobiilor, luându-se în considerare prezenţa şi densitatea sau frecvenţa bioindicatorilor găsiţi.

Procedeul de lucru: Pentru exemplificare se dă un tabel cuprinzând lista speciilor colectate în diversele secţiuni urmărite, cu menţiunea frecvenţei ficăreia dintre ele exprimat printr-un coeficient de frecvenţă în funcţie de numărul de exemplare găsite în probă.

Scara coeficienţilor de frecvenţă inclusă în metoda prezentată este continuă, având valori de la 1 la 7:

1 - exemplare izolate;
2 - exemplare foarte rare;
3 - exemplare rare;
4 - exemplare destul de frecvente;
5 - exemplare frecvente;
6 - exemplare foarte frecvente;
7 - dezvoltări în masă.

În urma consultării sistemului saprobiilor se particularizează bioindicatorii sau formele conducătoare din complexul speciilor întâlnite, notându-se zona saprobă pe care o indică.

După întocmirea acestei părţi a tabelului, separat la fiecare secţiune urmărită, se însumează frecvenţa tuturor organismelor indicatoare, respectiv se stabileşte valoarea indicelui biotic - Σ_s - care reflectă gradul de poluare cu specii indicatoare: cu cât valoarea este mai mare, cu atât se consideră mai corectă încadrarea în zona saprobă.

În cadrul indicelui biotic se diferenţiază valorile indicilor diverselor zone saprobe - S_o, S_β, S_α şi S_p: acestea rezultând din însumarea frecvenţei bioindicatorilor separat pe categorii: oligosaprobi, β-mezosaprobi, α-mezosaprobi şi polisaprobi. În cazul speciilor indicatoare a 2 zone saprobe, valoarea frecvenţei lor se împarte la 2, rezultatul adăugându-se la şirul valorilor de frecvenţă ale fiecăreia dintre cele două zone saprobe indicate.

Indicele de zonă saprobă cu valoarea superioară sugerată, calitatea apei în secţiunea dată, ştiind că treapta oligosaprobă reflectă o apă foarte puţin impurificată; β-mezosaprobă - o apă uşor sau moderat impurificată; treapta α-mezosaprobă - o apă puternic impurificată; treapta polisaprobă - o apă foarte puternic impurificată.

Reprezentarea rezultatelor: Valorile obţinute se pot reprezenta grafic cu ajutorul unui sistem de coordonate în care valorile indicilor de zonă saprobă oligo-saproba (S_o) şi β-mezosaprobă (S_β) se notează deasupra axei absciselor, iar cele corespunzătoare zonelor α-mezosaprobe (S_α) şi polisaprobe (S_p) dedesubtul acesteia. Reunind punctele care marchează valorile indicilor de acelaşi fel, se delimitează suprafaţa corespunzătoare diverselor intensităţi de impurificare a apei, specific colorate sau haşurate, ilustrând, în ansamblu, evoluţia calităţii acesteia.

Calitatea apei, apreciată pe baza indicilor de zonă saprobă, conform metodei, poate fi exprimată şi printr-o formulare cu caracter sintetic: "starea de

curăţenie relativă" (C) sau " starea de murdărie relativă" (I). Acestea se determină după relaţia:

$$(1)\quad C = \frac{S_o + S_B}{S_o + S_\beta + S_\alpha + S_p} \cdot 100$$

$$(2)\quad I = \frac{S_\alpha + S_p}{S_o + S_\beta + S_\alpha + S_p} \cdot 100$$

În primul caz, valorile tinzând către 100 indică o apă curată, iar cele către zero o apă poluată; în cel de-al doilea caz, valorile tinzând către 100 indică o apă poluată, iar cele către zero o apă curată.

Corelarea stării de curăţenie relativă respectiv de murdărie relativă cu zona saprobă

Încadrarea în zonele saprobe a unui bazin acvatic constituie şi cel mai general mod de caracterizare pe calw biologică a calităţii ape sale.

Prin relaţia dată de SZABO (1958) se stabileşte corespondenţa între curăţenia relativă sau murdăria relativă, exprimate în procente şi categoria de zonă saprobă, respectiv limitele de variaţie ale acestor indici în cadrul diverselor zone saprobe:

Zona saprobă	c%	I%
1. Oligosaprobă	100	0
Oligo-β-mezosaprobă	100-95	0-5
2. β-mezosaprobă	95-65	5-35
β-mezo-α-mezosaprobă	65-35	35-65
3. α-mezosaprobă	35-20	65-80
α-mezo-polisaprobă	20-5	80-95
4. Polisaprobă	5-0	95-100

Autorul aplică metoda la studiul macronevertebratelor, care au un rol deosebit de important în aprecierea calităţii apei râurilor, constituind biocenoza mai reprezentativă a acestora; iar, sub aspect practic, relativ mai uşor de investigat.

2.14.3. Metoda deficitului de specii
(P. KOTHÉ, 1961)

Principiul metodei: Această metodă se bazează pe principiul ecologic general enunţat de THIENEMANN, potrivit căruia orice modificare de la normal a condiţiilor proprii unui biotop conduce la reducerea efectivului de specii ce-l populează. O astfel de modificare a biotopului o poate constitui stimularea chimismului apei prin repecţionarea unor afluenţi de ape reziduale.

Procedeul de lucru: Se întocmeşte lista speciilor componente ale biocenozei investigate, întâlnite pe râu în amonte şi în aval de evacuarea apelor uzate şi se calculează deficitul de specii, după relaţia:

$$D_x = \frac{A_1 - A_x}{A_1} \cdot 100$$

unde:

A_1 = numărul de specii în amonte de deversarea apelor uzate, constituind valoarea de referinţă;

A_x = numărul de specii în aval de deversarea apelor uzate.

Rezultatul se exprimă în procente. Valoarea deficitului de specii poate varia de la 0% ($A_x = A_1$) - la 100% când, ca urmare a influenţei poluării apei, au dispărut toate speciile (depopulare) din staţia aval.

Reprezentarea rezultatelor: Reprezentarea rezultatelor în acest caz este una de tip grafic. Pe abscisă se notează punctele de control pe râu (km), iar pe ordonată valoarea deficitului de specii.

2.14.4. Metoda valenţei saprobe (ZELINSKA şi MARVAN, 1961)

Metoda ţine seama de prezenţa bioindicatorilor saprobi, de densitatea lor de sensibilitatea sau ponderea indicativă a acestora.

Speciile care pot trăi în condiţiile de mediu fizico-chimice corespunzătoare unor intensităţi variate de murdărire a apei, respectiv în diverse zone saprobe - constituind specii cu valenţă saprobă mare în care, au pondere indicativă redusă; iar speciile care nu suportă variaţii largi ale condiţiilor de mediu ce decurg din procesul de poluare - constiuind deci specii cu valenţă saprobă mică - au pondere indicativă crescută.

Ponderea indicativă a diverselor specii vegetale şi animale este marcată cu o notaţie de la 1 la 5.

Ponderea indicativă 5 semnifică un bioindicator foarte sensibil, caracteristic pentru o singură zonă saprobă sau, în măsură mult mai redusă, însă şi pentru o a doua zonă, învecinată repartiţia valenţei lui specifice fiind:

$$r = 10 + 0 + 0 + 0 + 0 \quad \textit{sau}$$
$$r = 9 + 1 + 0 + 0 + 0$$

Procedeul de lucru: Pentru încadrarea apei într-una din zonele saprobe se iau în consideraţie speciile indicatoare găsite, ponderea lor indicativă (p) repartiţia valorilor valenţei specifice (r) - care se extrag din tabelul respectiv şi densitatea lor (d) în biomasa investigată.

Cu ajutorul acestor valori se calculează valoarea indicelui saprob (I) pentru fiecare treaptă saprobă (I_x, I_o, I_β, I_α, I_p), după relaţia:

$$I = \frac{\sum_{1}^{n} . i . r . p . d}{10}$$

2.14.5. Unele consideraţii ecologice utile pentru interpretarea rezultatelor analizelor biologice

Bazinele acvatice - ape curgătoare, ape stătătoare interioare, mări şi oceane - reprezintă sisteme ecologice sau ecosisteme, prin această noţiune înţelegându-se unităţi organizatorice, structurale şi funcţionale elementare ale ecosferei, alcătuite din biotop ocupat de biocenoză şi capabilă de realizarea productivităţii biologice.

Biotopul cuprinde totalitatea factorilor abiotici şi dinamica lor: **factori geografici** (poziţia geografică, expoziţie, morfometrie, relief); **factori mecanici** (vânt, curenţi); **factori fizici** (temperatură, lumină); **factori chimici** (pH, oxigen dizolvat), inclusiv relaţia dintre aceste componente.

Biocenoza cuprinde totalitatea speciilor, proporţia dintre diferite specii, distribuţia lor în spaţiu, dinamica în timp precum şi relaţia dintre specii.

Ecosistemul cuprinde relaţia dintre factorii abiotici şi populaţiile biocenozei, interrelaţii obligatorii ce fac ca, în general, oricare dintre aceşti factori să nu acţioneze într-o formă pură, ci acţiunea lor să reprezinte rezultatul unor conexiuni.

În lumina acestor consideraţii, rezultă că pentru caracterizarea unei biocenoze şi a înţelegerii corecte a semnificaţiei componentei ei calitative - stabilită prin intermediul analizelor biologice - este necesară şi cunoaşterea influenţelor unor

importanţi factori de mediu abiotici, cum sunt chimismul apei, în principal încărcarea organică, regimul O_2, mineralizaţia, prezenţa substanţelor toxice, ca şi natura substratului, panta, viteza curentului, regimul termic.

În oricare ecosistem, factorii abiotici nu au valori constante, acestea variind în timp şi în spaţiu. Variaţiile cu o anumită periodicitate şi o anumită amplitudine - decurgând de exemplu din succesiunea zi-noapte, a anotimpurilor, a intensităţii şi direcţiei vânturilor - au un caracter de regim comandat şi efectul lor ecologic, respectiv asupra biocenozei, este de adaptare a ei, prin selecţia naturală, la aceste variaţii între anumite limite, care devin **limite de toleranţă** ale speciei faţă de factorii daţi.

Variaţiile neregulate sau de mare amploare ale factorilor abiotici, care depăşesc limitele normale ale variaţiilor cu caracter de regim, devin **factori limitanţi**, iar efectul lor ecologic principal este eliminarea indivizilor din una sau mai multe specii până la eliminarea unor specii.

Poluarea unui sistem acvatic, respectiv introducerea în cadrul lor a unor substanţe chimice, în anumite cantităţi constituie un **factor limitant**, aceasta implicând modificarea puternică a biotopului, în principal, chimismul apei, fapt ce determină modificarea biomasei - schimbarea componenţei specifice, a raporturilor cantitative dintre specii etc.

A. Poluanţi organici degradabili biologic

Poluanţii organici degradabili biologic acţionează ca factori limitanţi mai mult prin cantitate decât prin natura lor chimică. Vieţuitoarele acvatice sunt adaptate la prezenţa în mediu a unor astfel de substanţe (produşi de dezasimilaţie, cadavre de plante şi animale, frunzar căzut de pe maluri) si sunt capabile să le descompună,

iar produşii simpli rezultaţi să-i mineralizeze (circuitul natural al materiei şi energie din apă). Atunci, însă, când cantitatea acestei substanţe este mare depăşeşte capacitatea degradativă a biomasei respective, se produce procesul de poluare propriu-zisă. El se manifestă prin creşterea cantităţii materiilor în suspensie, implicit reducerea transparenţei apei în acumulare de sedimente (detritus), lipsa de O_2 dizolvat, care se consumă în descompuneri, eventual apariţia de gaze toxice (NH_3, H_2S) rezultate din biodegradări. Faţă de aceste schimbări ale biotopului, constituind o înrăutăţire a condiţiilor de viaţă, are loc restructurarea corespunzătoare a biomasei, conform principiului general, după care, în condiţii severe de viaţă, numărul speciilor scade, iar numărul indivizilor speciilor care se menţin, creşte.

Astfel, numărul reprezentanţilor producatorilor (alge, plante superioare) şi consumatorilor (crustacee, gasteropode, lamelibranhiate, peşti), - specii saprobe - dispar. Devin caracteristice, înmulţindu-se puternic, în afara bacteriilor saprofite - unele ciuperci de apă (*Leptomitus*), câteva specii de protozoare (*Ciliate, Amoebieni*), puţine dintre insecte (*Oligochete*) - specii saprofile - şi se menţin rare specii mai rezistente la schimbarea de mediu - specii saproxene.

Pe măsura îndepărtării de sursa de poluare cu materii organice biodegradabile - poluarea care prezintă intervenţia unui factor artificial de mediu ce tinde să-l modifice - se resimte acţiunea factorilor naturali de mediu care tind să menţină, respectiv să restabilească situaţia existentă anterior, determinată de ei. Acţiunea ansamblului factorilor hidrologici, fizico-chimici, biologici, bacteriologici, declanşată de pătrunderea poluantului în ecosistemul acvatic, prin care se restabileşte starea iniţială a acestuia, constituie procesul de autoepurare. Acesta este un proces complex, a cărui desfăşurare include mai multe etape ce se succed pe parcursul râului în aval de sursa de poluare şi care, biologic, au fost denumite trepte de saprobitate sau zone saprobe: zona polisaprobe (din imediata apropiere a sursei de poluare) semnificând o încărcare cu materii organice biodegradabile

foarte puternică, **zona α-mezosaprobă** - o încărcare puternică (apă intens poluată), **zona β-mezosaprobă**, o încărcare moderată (apă puţin poluată, practic curată), şi **zona oligosaprobă**, o apă foarte puţin încărcată (apă foarte curată).

Diversitatea dată a categoriilor de calitate a apelor de suprafaţă sub astpectul încărcării lor cu materii organice biodegradabile constituie **domeniul de limnosaprobitate.**

B. Poluarea cu substanţe toxice

A doua categorie mare de efecte asupra biocenozelor acvatice este cea provocată de **poluarea cu substanţe toxice** - antisaprobitate (a), de reziduurile radioactive - radiosaprobitate (r), de acţiune a factorului termic - crisosaprobitate (c) reunite sub termenul generic de transaprobitate (T).

B-1. Poluarea cu substanţe toxice. Substanţele toxice sunt definite ca "substanţe care produc moartea", boli, comportări anormale, cancer, mutaţii genetice, funcţionări defectuoase fiziologice sau deformări ale organismelor vii - induc efecte ecologice diferite faţă de cea cu materii organice biodegradabile. Produşii respectivi provoacă perturbări prin însăşi structura lor chimică, diversele vieţuitoare neputându-se adapta la prezenţa acestora în mediu, încât în concentraţii foarte reduse ei pot acţiona ca factori limitanţi.

Ordinea şi ritmul de depoluare depind, pe de o parte, de natura şi concentraţia poluantului toxic, iar pe de altă parte de rezistenţa fiecărei sepcii faţă de poluantul dat.

Nu se cunosc specii mai rezistente sau mai sensibile faţă de substanţele toxice şi, ca atare, nu este posibilă stabilirea unui sistem de bioindicatori specifici

poluării toxice, analog celui caracterstic poluării organice în diferite intensităţi (sistemul saprobiilor); se cunosc numai câteva forme mai obişnuite în ape cu conţinut crescut în ioni de fier (unele bacterii şi flagelate) care posedă capacitatea de a oxida bicarbonatul feros în hidroxid feric); în ioni de calciu (plante submerse, *Elodeea, Potamogeton, Myriophyllum, Cerathophyllum*); de clorură de sodiu (diverse diatomee, crustaceul *Artemia salina*) sau în care este prezent H_2S (unele ciliate - *Methopus sp.* şi bacterii: *Thiotrix nivea*) care oxidează H_2S până la S_2 şi îl depune în celule de unde îl pot elibera când mediul sărăceşte în componentul respectiv.

Rezultă că, sub influenţa poluanţilor organici biodegradabili se produce o **restructurare** a biocenozei (în sensul eliminării unor specii, al instalării şi menţinerii câtorva, foarte puţine, al creşterii numărului de indivizi, al dezvoltării puternice al florei bacteriene saprofite), iar sub influenţa poluanţilor toxici are loc **restrângerea** pasivă a biocenozei (prin rărirea indivizilor până la dispariţia speciilor).

B-2. Contaminarea radioactivă a unui ecosistem acvatic, particularizată ecologic prin termenul de **radiosaprobitate** este o consecinţă a receptării de reziduuri radioactive.

Aceste reziduuri în apă suferă procese de diluţie şi dispersie, de sedimentare, unele transformări chimice, precum şi procese de acumulare şi concentrare în organisme prin adsorbţie şi absorbţie. Fitoplanctonul acumulează cantităţi semnificativ mai mari de izotopi radioactivi decât zooplanctonul; iar, în cadrul fitoplanctonului, algele verzi îi acumulează în cantităţi mai mari şi mai rapid.

B-3. Poluarea provocată de factorul **termic** în sensul creşterii temperaturii apei peste limitele de variaţie corespunzătoare regimului

natural al ecosistemului respectiv, este desemnată prin termenul de criptosaprobitate.

Creşterea temperaturii influenţează chimismul apei în principal prin reducerea cantităţii de O_2 dizolvat, creşterea vitezei de desfăşurare a diverselor reacţii chimice, accentuarea nocivităţii unor poluanţi toxici.

Efectele ecologice ale poluării termice depind de componenţa specifică a biocenozei, respectiv de sensibilitatea diverselor specii faţă de variaţiile factorului termic.

Fiecare specie de organisme se dezvoltă într-un anumit interval termic - la unele specii foarte îngust (stenoterme), la altele mai extins (euritermie) - fiindu-i proprie o anumită limită termică inferioară şi alta superioară, în afara cărora procesele vitale sunt perturbate, culminând cu letalitatea. Organismele prezintă o anumită capacitate de adaptare termică (mai ales la peşti) ce se realizează în urma ridicării treptate a temperaturii mediului, în mod continuu sau intermitent şi care conduce la lărgirea spectrului ei termic, prin dobândirea unei anumite toleranţe (mai mică la speciile stenoterme şi mai mare la speciile euriterme).

Astfel, este posibil ca indicatorii chimici generali de calitate a apei - O_2 dizolvat, consum biochimic de O_2, pH, materii în suspensie, să ilustreze o apă curată, iar biocenoza să fie săracă şi puţin diversificată, sugerând o apă poluată. În situaţia în care şi alte condiţii de biotop decât chimismul apei ca: natura substratului, viteza curentului, sunt favorabile desfăşurării vieţii, atunci este de presupus acţiunea poluantului nebiodegradabil, sau care inhibă activitatea microorganismelor descompunătoare.

Aplicabilitatea analizei biologice nu este restrânsă doar la stabilirea caracteristicilor saprobiologice ale cursurilor de apă din reţeaua hidrografică a ţării, respectiv la urmărirea calităţii acestora, incluzând semnalarea poluărilor accidentale.

În aceste cazuri rezultatul analizelor biologice au o valorificare imediată, concurând la stabilirea cauzelor, aprecierea gravității efectelor, propunerea măsurilor de limitare a acestora.

Avantajul analizei biologice de a avea caracter sensibil și convingător prin natura obiectivului investigat - organisme vii - ca și de a avea caracter retrospectiv și de reflectare a unei stări medii, îi conferă o importanță deosebită; impunând-o ca instrument de lucru necesar în activitatea de gospodărire a apelor pentru evidențierea proceselor de poluare cronică și acută și pentru fundamentarea măsurilor de prevenire și limitare a lor.

2.15. METODOLOGIA SPECIFICĂ DE EVIDENȚIERE ȘI ESTIMARE A ACȚIUNII POLUANȚILOR TOXICI ASUPRA ORGANISMELOR ACVATICE

2.15.1. Acțiunea poluanților toxici asupra organismelor acvatice producătoare

Pentru evidențierea potențialului toxic al unor poluanți specifici sau a unor probe de apă cu încărcare toxică, față de organismele producătoare, mai frecvent, se testează acțiunea lor asupra procesului de fotosinteză.

Specii test pentru testul asimilației

Dintre plantele acvatice capabile de fotosinteză se selecționează, în general, pentru experimentările de toxicitate, algele verzi. Faptul se datorează pe de o parte

sensibilităţii lor remarcabile, faţă de acţiunea diverşilor factori de poluare, iar pe de altă parte, comodităţi de lucru cu ele, înmulţindu-se rapid şi fiind posibil de menţinut timp îndelungat şi relativ uşor în culturi de laborator. În plus, algele verzi, prin răspândirea lor largă, adesea cu densitate crescută şi prezenţa aproape permanentă în bazine de apă stătătoare şi curgătoare, constituie populaţii reprezentative în cadrul acestora.

Din complexul algelor verzi, se particularizează prin rezultatele bune pe care le-a dat utilizarea lor, speciile: *Scenedesmus quadricanda* şi *Chlorella vulgaris*.

1. Testul asimilaţiei

Preconizat de H. KNOPP, în 1961, pentru stabilirea influenţelor nocive a unei ape uzate asupra procesului de autoepurare a receptorului, testul a fost extins şi aplicat pentru evidenţierea efectului toxic acut al unui poluant specific asupra organismelor producătoare - algele.

Principiul metodei: procedeul de lucru are în vedere acţiunea de inhibare, de către substanţele toxice a unor procese vitale ale organismelor acvatice, respectiv reducerea intensităţii proceselor de fotosinteză al algelor verzi, urmărit prin producerea de oxigen.

Speciile test: *Scenedesmus quadricanda* şi *Chlorella vulgaris*.

Metoda de lucru: Se pregăteşte o suspensie de alge conţinând aproximativ 5000 celule/ml şi se repartizează câte 50 ml din aceasta la 1 l soluţie de testat.

Se montează în sticle de oxigen serii duble de probe: o serie de probe conţine apă de diluţie + suspensie de alge + substanţa toxică în diverse concentraţii sau apă uzată în diverse diluţii; celaltă serie de probe conţin numai apă de diluţie + substanţă toxică în concentraţii diferite identice cu prima.

De asemenea, se montează o "probă oarbă", triplă, una conţinând apa de diluţie, iar la celelalte două - apă de diluţie + alge, la una din aceste două probe se fixează şi apoi se determină concentraţia de O_2 dizolvat.

Probele se introduc în termoluminostat menţinându-se timp de 24 ore la temperatură constantă - 20°C şi iluminare permanentă - 4500-5000 lx - (iluminarea să fie egală la sticle).

După perioada de incubare dată se determină în toate probele concentraţia de O_2 dizolvat. Pe baza valorilor obţinute se evaluează modificările producţiei de O_2 a algelor verzi în prezenţa diferitelor concentraţii de toxic, folosind relaţia:

$$D_x = 100 \cdot \frac{(OX - Ox) - (OB - Ob)}{(OB - Ob)}$$

unde:

Dx = modificarea producţiei de O_2 prin fotosinteză, exprimat în % la concentraţia dată;

OB = concentraţia O_2 din proba oarbă cu alge, după incubare;

Ob = concentraţia O_2 din proba oarbă fără alge;

OX = concentraţia O_2 din probă conţinând substanţa toxică şi alge, după incubare;

Ox = concentraţia O_2 din probă conţinând substanţa toxică fără alge;

Interpretarea rezultatelor: Valorile Dx negative indică acțiunea toxică a substanțelor date; valorile Dx pozitive sugerează lipsa unei acțiuni toxice sau, în unele cazuri, că substanța impurificatoare are rol nutritiv și compensează, până la o anumită limită, efectul toxic.

Reprezentarea grafică se face prin intermediul unui sistem de coordonate în care pe axa orizontală se înregistrează concentrațiile toxicului, iar pe cea verticală valorile Dx, exprimate în procente.

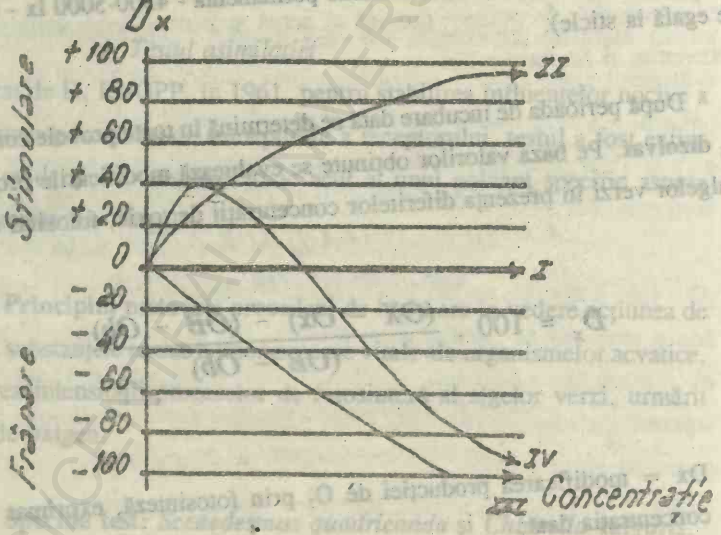

Fig. A-TEST Caracteristicile producției de O_2 în cazul unei acțiuni toxice (curba III, IV), indiferente (curba I) și stimulatoare (Curba II) a unor impurificatori specifici (după KNOPP, 1961).

Astfel că:

- curba I, mai mult sau mai puţin paralelă cu axa de referinţă, marchează că poluantul considerat este indiferent, adică nu acţionează ca toxic, nici ca substrat nutritiv;
- curba II indică faptul că poluantul constituie o substanţă nutritivă pentru algele fotosintetizante;
- curba III arată că poluantul prezintă acţiune toxică asupra algelor fotosintetizante, a căror intensitate creşte cu concentraţia;
- curba IV, o combinaţie între curbele II şi III, ilustrează că poluantul acţionează ca o substanţă nutritivă la concentraţii mici şi ca toxic la concentraţii mari.

Cu ajutorul curbei trasate, în cazul poluanţilor cu acţiune toxică, se pot evalua concentraţiile care provoacă începutul inhibiţiei, 50% inhibiţie şi respectiv 100% a producţiei de O_2 într-un interval de 24 ore de contact în condiţiile de lucru date.

2. Testul producţiei nete de oxigen

Principiul metodei: testul se bazează pe acelaşi principiu ca şi cel al asimilaţiei, respectiv pe capacitatea substanţei toxice de a perturba procesele vitale fundamentale, cum este cel al producţiei de O_2 prin fotosinteză al organismelor producătoare.

Având în vedere că efectul lor nociv poate varia în timp, el putându-se diminua până la anumite limite, datorită unei acomodări a organismului la prezenţa acestuia în mediu, sau putându-se accentua în cazul toxicilor cumulativi - se efectuează măsurători ale producţiei de O_2 în decurs de 96 ore, la intervale de 24 ore.

Speciile test: *Scenedesmus quadricanda* şi *Chlorella vulgaris*.

Metodele de lucru: Se montează în pahare Berzelius de 1 l o serie dublă sau triplă de probe conţinând apă de diluţie - apă din reţeaua alimentară, declorinată, cu mineralizare redusă, până la mijlocie şi duritate medie, câte 50 ml suspensie de alge (densitate de cca 5000 celule/ml) şi substanţă toxică în diverse concentraţii; de asemenea, se pregătesc 2-3 probe martor, conţinând apă de diluţie şi suspensie de alge, fără toxic.

Se introduc vasele în dispozitivul de incubare cu lumină fluorescentă timp de 96 ore.

Zilnic, la aceeaşi oră, se măsoară concentraţia în O_2 dizolvat la diverse probe.

Interpretarea rezultatelor: În interpretarea rezultatelor considerarea valorilor absente ale producţiei de O_2 este relativ mai puţin importantă, aceasta putând prezenta anumite variaţii în cadrul unor experimentări diferite în timp, interes deosebit prezentând alura curbelor trasate cu ajutorul valorilor experimentale determinate.

Curba trasată (pe abscisă se notează valorile timpului de contact - ore sau zile, iar pe ordonată - concentraţia O_2 dizolvat - mg O_2/l), reflectă intensitatea efectivului considerat, în condiţii de lucru date.

♦ Dacă aceasta marchează o producţie de O_2 mai puternică decât cea corespunzătoare martorului, sugerează că poluantul testat poate avea o acţiunea stimulatoare asupra algelor, până la anumite limite.

♦ Dacă înregistrează o diminuare a procesului urmărit faţă de cea a martorului, semnifică acţiunea toxică a poluantului a cărei intensitate se apreciază în funcţie de diferenţele dintre ele.

3. Testul dezvoltării algelor

Metoda are la bază determinarea periodică a densităţii celulelor de alge în prezenţa toxicului în diferite concentraţii, comparativ cu cea a unor alge neintoxicate, prin numărare directă, cu ajutorul unei lame sau camere pentru numărarea hematiilor.

Metoda de lucru: Se montează în vase Erlenmeyer o serie dublă sau triplă de probe cu volum de 500 ml conţinând apă de diluţie + 50 ml suspensie de alge + substanţă toxică în diferite concentraţii sau apă uzată în diferite diluţii. Alături de care se pregăteşte şi o probă-martor.

Se acoperă vasele cu un dop de vată şi se introduc timp de 48-96 ore în termostat, la o temperatură de 20°C, iluminare 4500-5000 lx, sau în dispozitivul de incubare, aşezate astfel încât reparţiţia luminii să fie egală.

La intervale de 24 ore se efectuează numărarea algelor din fiecare probă, extrăgându-se cu pipeta câte o picătură ce se transvazează pe lama de numărare; în prealabil, proba se agită pentru uniformizarea materialului biologic.

Punându-se lama la microscop şi plimbându-se în câmpul acestuia, într-o anumită ordine (de exemplu, de la stânga la dreapta şi de sus în jos) se numără algele observate pe întreaga reţea. Pentru evitarea unor erori la numărarea algelor este indicat ca operaţia respectivă să se repete de 3-6 ori pentru fiecare probă, făcându-se media aritmetică a valorilor stabilite.

Ţinând seama de volumul lamei de numărare (0,9 mm^3), pentru calcularea numărului de alge/unitatea de volum de probă analizată - nr. celule/ml - se înmulţeşte numărul de alge înregistrat pe lama de numărare cu 1000.

Interpretarea rezultatelor: Curba trasată după obţinerea rezultatelor şi trecerea lor într-un sistem de coordonate (pe abscisă - valorile timpului investigat,

pe ordonată - numărul absolut de alge) indică următoarele:

♦ dacă marchează o dezvoltare mai puternică decât cea a martorului, sugerează că poluantul testat poate avea o acțiune stimulatoare asupra algelor, în funcție de concentrație;

♦ dacă înregistrează un traseu asemănător cu al martorului, indică lipsa unei acțiuni nocive;

♦ dacă reflectă o dezvoltare inferioară a algelor față de martor, semnifică acțiunea toxică a poluantului.

În situația în care algele prezintă decolorație, sau deformarea cromatoforilor, rezultă o nocivitate puternică a toxicului.

2.15.2. Acțiunea poluanților toxici asupra organismelor acvatice consumatoare

Metodele respective pot fi grupate în două mari categorii: **metode ecologice** și **metode experimentale de laborator.**

Metodele ecologice urmăresc aprecierea acțiunii nocive a unor substanțe toxice, sau ape uzate cu conținut de substanțe toxice, asupra biocenozelor bazinului receptor. Prin intermediul lor se analizează componența calitativă și cantitativă a asociațiilor de organisme afectate de o impurificare de tipul dat. În funcție de modificările pe care acesta le înregistrează - dispariția unor specii, scăderea frecvenței altor specii, reducerea densității absolute a componenților biocenozei - se trag concluzii asupra acțiunii toxice suferite.

O astfel de metodă care încearcă estimarea cantitativă a rezultatelor observate, este cea a deficitului de specii.

1. Metoda deficitului de specii

Metoda deficitului de specii a fost introdusă de KOTHÉ (1962) şi se bazează pe principiul ecologic general enunţat de THIENEMANN, potrivit căruia orice modificare de la normal a condiţiilor proprii unui biotop conduce la reducerea efectivului de specii ce-l populează. În baza acestui procedeu se stabileşte - exprimat în procente - reducerea numărului de specii dintr-o secţiune impurificată faţă de secţiunea neimpurificată din amonte, conform formulei:

$$D_s = \frac{A_1 - A_x}{A_1} \cdot 100$$

unde:

D_s = deficit de specii;

A_1 = numărul de specii din secţiunea neimpurificată;

A_x = numărul de specii din secţiunea impurificată.

În cazul în care substanţă impurificatoare nu are efect toxic asupra biocenozelor bazinului receptor, valoarea deficitului de specii este de 0%; D_s = 100% ilustrează efectul de pustiire biologică; valorile intermediare ale indicelui D_s reflectă diferitele intensităţi ale acţiunii toxice a substanţei impurificatoare.

Alte metode ecologice ţin seama de dispoziţia anumitor grupuri sistematice sau specii de organisme, cunoscut fiind faptul că fiecare specie este caracterizată de un anumit grad de sensibilitate, care variază însă cu produsul toxic.

Metodele ecologice conduc la obţinerea unor rezultate utile pentru caracterizarea generală a unui proces de poluare toxică, dar prezintă posibilităţi reduse a aprecierea concentraţiei de substanţe toxice admisibile în ape, considerate ca nocive pentru componenţa diverselor biocenoze.

Metodele experimentale de laborator urmăresc aprecierea acţiunii nocive a unor substanţe toxice sau a unor ape uzate cu conţinut de substanţe toxice, pe baza modificării comportamentului organismelor, a funcţionării sau a structurii unor părţi ale acestor organe, ţesuturi - în condiţiile de laborator date.

2.15.3. Acţiunea poluanţilor toxici asupra organismelor acvatice descompunătore

Principii generale

Organismele descompunătoare - în speţă bacteriile - efectuează degradarea materiei organice provenită din cadavrele plantelor şi animalelor, ca şi a celei introdusă din afară, pe care o utilizează drept hrană, transformând-o în compuşi cu structuri mai simple, cu eliberare ulterioară de energie. Apoi, aceste elemente simple sunt mineralizate de bacteriile specializate, iar produşii rezultaţi intră în circuitul materiei.

Substanţele chimice din compoziţia unui mediu în care se dezvoltă microorganismele pot exercita, în funcţie de natură şi concentraţie, trei tipuri de efecte asupra acestora:

- favorizarea dezvoltării şi multiplicării celulare prin aport de substanţe nutritive şi realizarea echilibrelor fizico-chimice indispensabile vieţii;
- blocarea potenţial reversibilă a proceselor vitale şi esenţiale - efect bactericid.

Se observă că aceeaşi substanţă chimică poate acţiona diferit în mediu în funcţie de concentraţie. Astfel, soluţia 1% zaharoză constituie o sursă de carbon şi energie, în timp ce soluţiile de zaharoză în concentraţii mari - 40%, de exemplu -

sunt bactericide.

Acţiunea substanţelor chimice asupra microorganismelor variază în funcţie de natura şi concentraţia substanţelor date şi de natura şi particularităţile fiziologice ale microorganismelor supuse influenţei lor. De exemplu, CO_2 şi H_2S sunt toxice pentru unele organisme aerobe inhibându-le metabolismul respirator, dar constituie o sursă de energie pentru alte specii aerobe.

Criterii de toxicitate

În general, bacteriile urmează un proces ciclic de dezvoltare, evidenţiat prin creşterea şi multiplicarea până la maximum a populaţiei bacteriene, după care apare declinul şi moartea.

Acest fenomen poate fi reprezentat sub forma unei succesiuni de faze concretizate prin variaţii ale curbei de creştere, faze care au primit denumiri diferite după cercetătorii care le-au studiat:

a) **Faza de lag** (BUCHANAN şi MONOD) sau **faza de ajustare** (PORTER) cuprinsă între momentul însămânţării inoculului bacterian şi începutul fazei experimentale de creştere;

b) **Faza logaritmică de creştere** (BUCHANAN) sau **faza exponenţială** (MONOD) se caracterizează printr-o creştere în progresie geometrică a numărului de bacterii;

c) **Faza staţionară** (BUCHANAN şi MONOD) în care bacteriile se înmulţesc numai în progresie artimetică, liniară;

d) **Faza de declin sau faza de moarte logaritmică** (BUCHANAN) în care numărul de bacterii moarte depăşeşte pe cel al bacteriilor vii.

Caracterizarea potenţialului toxic al unui poluant chimic asupra microorganismelor descompunătoare - bacterii saprofite - se efectuează pe baza evidenţierii

influenţei lui asupra dezvoltării culturilor respective, urmărită prin curba de dezvoltare, în raport cu cea a martorului (bacterii neintoxicate), într-o anumită perioadă de timp dată, respectiv pe baza ectului bacteriostatic. De asemena, în caracterizarea potenţialului toxic al unui poluant specific se ia în considerare eventualul efect bactericid.

Efectul bacteriosatic se evaluează comparând curbele de creştere bacteriană menţinute în medii de cultură intoxicate cu diferite concentraţii de substanţe toxice, faţă de curba de creştere a bacteriilor cultivate în aceleaşi condiţii de mediu, fără toxic (martor). Acest efect se poate manifesta prin prelungirea fazei de lag, scăderea ratei de creştere, diminuarea creşterii maxime, apariţia mai precoce a fazei de declin sau în însumarea modificărilor comprativ cu proba-martor.

Efectul bactericid se apreciază după cea mai redusă concentraţie de substanţă toxică care omoară 99,5% din numărul total de bacterii puse în contact cu substanţa toxică dată pe un timp determinat, faţă de un martor din aceeaşi cultură bacteriană, dar neintoxicată.

Speciile test: bacteriile saprofite, descompunătoare: *Enterobacter aerogenes*, *Pseudomonas* şi grupul coliform (*Escherichia coli*). Sunt larg răspândite în natură: ape, ape de canal, sol, plante, intestinul omului şi animalelor. Cresc cu uşurinţă pe medii uzuale de laborator, cu temperaturi optime între 26-37°C. Au rol de autoepurare, iar unele cu valoare de indicatori bacteriologici sanitari.

Medii de cultură

♦ apă de râu: (de Dîmboviţa) cu sau fără adaos de peptonă 10‰ - sterilizată pentru distrugerea germenilor microbienei;

♦ **bulion nutritiv:** extract de carne, peptonă, NaCl, apă distilată;

♦ **geloză nutritivă:** extract de carne, peptonă, NaCl, agar-agar, apă distilată.

Metoda diluţiilor în plăci cu geloză

Metoda urmăreşte evidenţierea efectului toxic al unor impurificatori specifici, în diferite concentraţii, asupra dezvoltării bacteriilor saprofite, prin determinarea numărului de colonii viabile, însămânţate în plăci cu geloză, incubate timp de 48 ore la 22-26°C, comparativ cu cea a unei culturi martor (neintoxicate).

Metoda de lucru: Din specia bacteriană izolată din apa de râu, se face o cultură de 24 ore pe geloză nutritivă şi apoi o subcultură de 3 ore în bulion nutritiv la temperatura de 37°C. Se face o primă însămânţare (1 ml în 999 ml mediu de cultură la martor şi 1 ml în probele cu soluţii toxice în diferite concentraţii (1 ml cultură bacteriană la 999 ml soluţie de substanţă toxică).

Se face însămânţare pe geloză nutritivă în plăci Petri paralele pentru stabilirea numărului de bacterii existente în martor, cât şi în cele cu diverse concentraţii la "timpul 0" de contact cu toxicul.

Evidenţă culturilor bacteriene se urmăreşte timp de 96 ore din momentul punerii lor în contact. Se efectuează însămânţări la 24, 48, 72 şi 96 ore în câte 4 plăci paralele, cu agar nutritiv, în diluţii zecimale, incubate la 22-26°C.

Probele-martor şi cele intoxicate sunt ape incubate 30 zile la aceeaşi temperatură (22-26°C) după care se reiau experimentele pentru a se evidenţia comportamentul bacteriilor la acţiunea prelungită a toxicului. După aceea se

efectuează din nou examene morfoculturale şi biochimice ale bacteriilor testate pentru a sesiza unele modificări apărute la bacterii, după contacul prelungit cu toxicul.

Interpretarea rezultatelor: Rezultatele se prelucrează statistic, reţinându-se, în final, mediile aritmetice care sunt prezentate în tabele şi grafice (pe ordonată se înregistrează numărul coloniilor utilizându-se scara logaritmică, pe abscisă - se înregistrează timpul de contact dintre bacterii şi toxic, în ore).

Se trasează curbele şi în funcţie de alura acestora se interpretează acţiunea toxicului urmărit asupra categoriei de microorganism acvatic investigată.

CAPITOLUL III

POLUAREA AERULUI

Sursele de poluare ale aerului pot fi clasificate în două grupe:

- surse naturale;
- surse artificiale, provenite din activitatea umană.

Sursele naturale: nu provoacă poluări importante ale atmosferei decât în mod excepţional. Cea mai comună dintre poluările naturale este poluarea cu pulberi provenite din erodarea straturilor superficiale ale solului, pulberi ridicate de vânt până la anumită altitudine.

Tot la această categorie putem menţiona erupţiile vulcanice, emanaţiile de gaze din sol, poluarea produsă de procese naturale de descompunere în sol a substanţelor organice, incendiile din păduri, etc.

Sursele artificiale: sunt mult mai importante, înmulţirea acestora constituind cauze pentru care protecţia aerului reprezintă o problemă vitală a lumii contemporane. Aceste surse sunt o urmare a activităţii umane, progresul societăţii, în primul rând procesul de industrializare şi urbanizare având drept fenomen de însoţire poluarea mediului şi în mod implicit poluarea aerului.

Aceste surse de poluare a aerului pot fi clasificate în surse staţionare (procesele de combustie şi procesele industriale diverse) şi surse mobile (mijloacele de transport rutier, feroviar, aerian şi maritim).

Generalităţi

Numeroase cercetări au dovedit acţiunea nocivă a poluanţilor atmosferici asupra organismului. Dintre aceştia, **pulberile** constituie unul din importantele elemente de impurificare a aerului, atât în mediul industrial cât şi în atmosfera locuinţelor şi a centrelor populate.

Pentru a se putea aprecia gradul de impurificare a aerului cu pulberi este necesar de cunoscut: concentraţiile de pulberi din aer, particularităţile morfologice şi gradul de dispersie al particulelor în suspensie, compoziţia chimică a prafului, precum şi zona de răspândire a pulberilor în jurul surselor de impurificare.

Determinarea pulberilor din aer este importantă întrucât:

- Pulberile constitue unul dintre cei mai importanţi factori de impurificare a aerului atmosferic comunal sau industrial.
- Pulberile exercită o acţiune nocivă asupra organismului în funcţie de natura, compoziţia chimică, concentraţia lor, dimensiunile particulelor, etc. influenţând în mod nefavorabil starea de sănătate a populaţiei.
- Pulberile pot modifica în sens negativ factorii fizici ai atmosferei (umiditatea, radiaţii solare, ionizarea aerului, etc.), cu repercursiuni negative asupra microclimatului, pot distruge vegetaţia şi impurifica, pe lângă aerul atmosferic şi celelalte elemente ale mediului: apa, solul alimentele.

Din punct de vedere medico-sanitar, pe prim plan este acţiunea nocivă a pulberilor asupra organismului, acţiune ce se manifestă prin:

- acţiune mecanică, iritantă, asupra mucoasei căilor respiratorii şi a conjunctivei oculare, creând porţi de intrare pentru infecţii;

- acţiune toxică generală datorită pătrunderii în organism a unor pulberi conţinând substanţe chimice nocive;

- acţiune fotodinamică datorită intensificării acţiunii biologice a radiaţiilor solare de către unele pulberi;

- acţiune cancerigenă a unor produşi ai cărbunelui sau petrolului, sau a pulberilor radioactive;

- acţiune alergică a unor pulberi de natură organică (ditioclorbenzenul provoacă alergie cutanată iar izocianul provoacă astm bronşic);

- pulberile constituie un suport al florei microbiene, care se poate dispersa şi menţine mult timp în aerul încăperilor;

- perturbarea echilibrului imunologic al organismului şi modificarea reactivităţii sale de adaptare (în turnătorii, unde se degajă oxizi în atmosferă, apare o boală denumită "febra turnătorilor"; praful din atmosferă produce boala denumită "pneumoconioză" - o afecţiune a plămânilor). Pneumoconioza cea mai gravă este aceea produsă de SiO_2 care poartă denumirea de "silicoză".

În afara acestei acţiuni directe asupra organismului, pulberile pot exercita o acţiune defavorabilă asupra stării de sănătate a populatiei şi în mod indirect prin reducerea intensităţii radiaţiilor solare, îndeosebi a celor U V, prin modificarea gradului şi caracterului ionizării aerului, prin degradarea vegetaţiei şi prin modificarea condiţiilor de mediu şi de viaţă.

3.1. METODE DE DETERMINARE A PULBERILOR DIN AER

Pulberile din aerul atmosferic pot fi determinate în două moduri:

- **direct în stare de dispersie** - fără a separa faza dispersată de aer;
- **după separarea fazei dispersate** a pulberilor de mediul lor de dispersie (aerul). În acest caz determinarea se face prin metode GRAVIMETRICE sau CONIMETRICE.

Din primul grup de metode, unul dintre procedeele cele mai cunoscute este TINDALOMETRIA. Principiul de determinare este următorul: intensitatea fenomenului TYNDALL este direct proporţională cu concentraţia elementelor în suspensie în aer. Dispozitivul utilizat permite o determinare rapidă şi uşoară a pulberilor din aerul atmosferic, însă inconvenientul metodei constă în faptul că intensitatea fenomenului TYNDALL este nu 2numai în funcţie de concentraţia pulberilor din aer ci şi de natura lor. De aceea, utilizarea metodei este limitată numai acolo unde pulberile sunt cât mai omogene din punct de vedere al naturii lor.

Al doilea grup de metode este mult mai răspândit în practică. După o prealabilă separare a pulberilor din aer prin sedimentare sau aspiraţie, determinarea lor se face prin gravimetrie sau conimetrie.

Determinările sunt cantitative (globale) sau calitative (forma, natura, compoziţia chimică a pulberilor etc.).

Metode gravimetrice

a) Determinarea gravimetrică prin sedimentare

Această metodă se bazează pe principiul depunerii pulberilor sub acţiunea gravitaţiei. O tehnică mult folosită în practica de teren este sedimentarea în vase de sticlă, metodă ce are avantajul unei reţineri mai bune a prafului, fără folosirea substanţelor adezive ce se utilizau în trecut în metoda sedimentării pe plăci de sticlă. Vasele de sedimentare confecţionate cel mai adesea din sticlă, au o suprafaţă de sedimentare de circa 200 cm^3. Vasele sunt prevăzute cu un capac şi sunt fixate într-un cadru de lucru. Înainte de determinare sunt curăţate cu un amestec oxidant, spălate cu apă distilată, uscate şi păstrate acoperite.

Punctele de recoltare se stabilesc la diferite distanţe în jurul sursei de impurificare, ţinându-se cont de direcţia vânturilor dominante. Fixarea vaselor se face la înălţimea de 2,5 m. Expunerea durează 15 zile după care sunt acoperite şi aduse la laborator. Pentru o mai bună reţinere a particulelor de praf, în interiorul vasului se introduce un strat de 3-5 mm apă distilată. În timpul iernii se adaugă 5-10% NaCl pentru a evita îngheţarea apei. În laborator vasele sunt spălate cu o cantitate mică de apă distilată care apoi se evaporă într-o capsulă de porţelan tarată. Capsula se cântăreşte la pondere constantă, obţinându-se greutatea reziduului de praf prin scăderea tarei. Rezultatul se exprimă în mg sau g praf sedimentat pe 1 m^2 şi pe o perioadă de 30 zile sau de 1 an.

Acest rezultat confruntat cu scara Babaiant ne arată gradul de impurificare a zonei cercetate.

b) Determinarea gravimetrică prin aspiraţie

Principiul acestei merode constă în separarea printr-o masă filtrantă (vată, hârtie, lichide etc.) a fazei disperse (praf) de mediul dispersat (aer). Prin

cântărirea dispozitivului de filtrare înainte şi după folosire, se determină gravimetric cantitatea de pulberi reţinută. Rezultatul se exprimă în mg sau g/m^3 aer.

Metode conimetrice

Acest grup de metode determină numărul de particule de praf din unitatea de volum de aer (în cazul recoltării prin aspiraţie) sau numărul de particule depuse pe o suprafaţă - în cazul recoltării prin sedimentare.

Tot prin conimetrie se obţin date foarte importante asupra dimensiunilor, formei şi eventual a naturii particulelor.

Determinările conimetrice se efectuează cu ajutorul anumitor dispozitive şi aparate.

a) Metode conimetrice prin sedimentare

1. Metoda giruetei cu plăci de sticlă

Pe tija turnantă a unei giruete de vânt se fixează un ecran orizontal şi altul vertical, pe care se fixează lamele de sticlă de dimensiuni mai mari (40 x50 mm) sau mai mici (15 x 15 mm). Girueta se roteşte în funcţie de direcţia curenţilor de aer, iar particulele de praf se depun pe lamele de sticlă fixate pe ecran. Pentru reţinere lamele sunt acoperité cu un strat subţire de substanţă adezivă.

Ecranele se expun numai câteva minute (5, 10, 15), în funcţie de gradul de impurificare al atmosferei. Imediat după expunere lamele se examinează la microscop; se numără şi se dimensionează particulele de praf sedimentate.

2. Metoda sedimentării pe lame de sticlă

Metoda este simplă, practică, dă rezultate bune, şi, lucru foarte important, se poate aplica concomitent cu *metoda KOCH* (sedimentare pe medii nutritive pentru determinarea aeromocoflorei), rezultatele obţinute fiind comparabile. Lamele fixează bine praful depus iar sedimentarea este relativ uniformă pe toată suprafaţa lor.

Se procedează astfel: în aceleaşi puncte de recoltare, alături de plăcile cu medii de cultură pentru germeni şi, pe aceeaşi durată, se expun lame de sticlă fixate în **plăci Petri** cu ajutorul unor suporturi de cauciuc.

Înainte de a fi fixate în cutiile Petri, lamele de sticlă trebuie curăţate bine prin spălare la robinet şi trecerea lor excesivă prin apă distilată, alcool, eter şi ştergerea lor cu o cârpă de mătase. Se controlează apoi la microscop. După expunerea lor timp de 5, 10, 15 minute în funcţie de gradul de impurificare al aerului, **plăcile Petri** se închid şi se trimit imediat la laborator. Numărarea particulelor se face la microscop fie pe fond negru, fie în lumină transmisă. Numărul mediu de particule de praf găsite se raportează la suprafaţa plăcilor de sticlă folosite.

b) Metode conimetrice prin aspiraţie

1. Metoda cu vasul impinger

Principiul de reţinere a pulberilor prin impinger se bazează pe fenomenul de barbotare, de trecere cu o anumită viteză a unui jet de aer printr-un lichid.

Numărarea particulelor de praf se efectuează cu ajutorul camerelor de numărat (THOMA; BÜRKER-TÜRK, etc.).

Tehnica numărării particulelor pe camera BÜRKER-TÜRK este următoarea: camera de numărat are o suprafaţă de 9 mm^2, fiind împărţită în 8 pătrate de câte 1 mm^2, prin linii triple. Fiecare mm^2 este subîmpărţit prin linii duble în 16 pătrate mici, iar fiecare dintre acestea prin linii simple, în 25 pătrăţele, care reprezintă 1/400 dintr-un mm^2. Deci latura unui pătrat mare de 1 mm^2, fiecare latură a celor 9 pătrate este de 0,25 mm iar latura unui pătrat din cele 400 de pătrate mici, este de 0,05 mm. Aceste dimensiuni sunt utile atât pentru numărarea particulelor cât şi pentru dimensionarea lor. Înălţimea camerei d este de 0,1 mm.

Lichidul ce se introduce în vasul impinger este diferit după natura pulberilor - apă distilată pentru praful obişnuit, amestec alcool-acetonă ori benzină pentru pulberi cu conţinut de funingine, alcool metilic sau etilic pentru praful bogat în bioxid de siliciu, acetonă pentru praful de ciment, etc; acest lichid se agită cu ajutorul unei pipete PAsteur pentru omogenizare iar cu câteva picături se umple spaţiul liber dintre lama gradată şi lamelă. Se lasă lama în repaus 15-20 minute pentru sedimentare.

Numărarea particulelor de praf se face la microscop la o putere de mărire convenabilă - 200 x sau 400 x. Se numără particulele de pe suprafaţa a cinci pătrate mari (16 x 5 = 80 părăţele mici); numărul obţinut se notează "n". Aceasta se înmulţeşte cu 5 şi obţinem "N" = numărul de particule pe mm^2 (400 de pătrăţele mici); "N" se înmulţeşte cu 0,1 (înălţimea camerei de numărat) şi se obţine astfel numărul de particule existente într-un mm^3. Prin înmulţirea acestuia cu 1000 rezultă numărul de particule pe cm^3 (ml).

Valoarea obţinută se raportează în continuare la volumul de lichid din vasul impinger (75 ml) şi în sfârşit, la volumul aerului aspirat. Rezultatul final se exprimă în număr de particule la 1 m^3 aer.

3.2. MĂSURAREA DIMENSIUNILOR PARTICULELOR DE PRAF

Este una din determinările cele mai importante, fără de care nu se pot face aprecieri complete în legătură cu nocivitatea pulberilor asupra organismului. Această determinare se face fie cu micrometrul, fie cu rețeaua micrometrică a conimetrului.

Metode cu micrometrul ocular

Micrometrul ocular are forma unui disc de mărimea globului ocular. Este confecționat din sticlă și are gravată o scară gradată, lungă de 1 cm, împărțită în o sută părți egale. Fiecare diviziune în acest caz este egală cu 1/10 dintr-un milimetru (0,1 mm = 100 μ). Liniile gravate pe micrometrul ocular sunt la fel ca și la micrometrul obiectiv, pentru ușurarea numărării lor.

Înainte de a se trece la măsurarea elementelor preparatului microscopic trebuie să cunoaștem precis, pentru fiecare ocular și obiectiv de la microscopul cu care lucrăm, valoarea în microni a unei diviziuni de pe micrometrul ocular, adică să știm care este indicele (coeficientul) micrometric. Etalonarea se face cu ajutorul unui micrometru obiectiv cu intervale cunoscute sau cu o cameră BÜRKER-TÜRK.

Examinarea pulberilor se face astfel: pe o lamă obișnuită se pune cu pipeta o picătură din lichidul de recoltare - din vasul impinger - se acoperă cu o lamelă și se examinează. Măsurarea dimensiunilor unei particule de praf se face aducând particula în dreptul rețelei fixe a micrometrului ocular cu o extremitate a particulei tangentă la o diviziune a rețelei.

Numărul de diviziuni care cuprind exact particula se înmulţeşte cu indicele micrometric. Rezultatul produsului reprezintă dimensiunea particulei în μ.

Dispersometria pulberilor

Cu cât pulberile cu dimensiuni 25 μ sunt mai numeroase, cu atât este mai mare nocivitatea prafului respectiv, pentru că majoritatea particulelor cu diametrul 5 μ pot pătrunde în alveola pulmonară (90 - 95%).

Măsurând diametrul unui număr mare de particule de praf (100 - 400) putem face o distribuţie a prezenţei lor în raport cu mărimea diametrului particulelor. Rezultatul se exprimă în procente, sub forma unui tabel sau a unui grafic, pe diferite grupe de dimensiuni. Se realizează astfel ceea ce se numeşte determinarea **gradului de dispersie**, **dispersometria** sau **coniodispersograma** prafului cercetat.

Aceste rezultate se pot exprima şi grafic: pe ordonată este redat numărul de particule, iar pe abscisă dimensiunile lor.

Dimensiunile minime ale particulelor de praf, vizibile la microscop, sunt de 0,25 μ - 0,30 μ. Pentru măsurarea particulelor cu dimensiuni mai mici, submicronice, se utilizează **ultramicroscopul**.

Determinarea formei şi naturii particulelor de praf

Forma particulelor de praf depinde în mare măsură de natura pulberilor. Cu cât particulele au o formă neregulată, cu marginile ascuţite, cu atât sunt mai agresive pentru organism. Imaginea microscopică permite de cele mai multe ori şi determinarea structurii organice sau minerale a pulberilor.

Drept preparat se foloseşte lama simplă de microscop pe care s-a depus praful cercetat. Se adaugă o picătură de lichid şi se acoperă cu o lamelă. În acest mod se pot distinge particule de origine **vegetală** (bumbac, făină, lemn, etc.),

animală (lână, păr, etc.), artificială (coloranţi), minerală (nisip, grafit, ciment, argilă, etc.), metale (cupru, fier, zinc, etc.).

Imaginea microscopică a pulberilor cercetate poate fi desenată şi studiată cu ajutorul camerei clare a aparatelor de proiecţie microscopică.

3.3. DETERMINAREA SUBSTANŢELOR ORGANICE

Pulberile se recoltează fie prin metoda sedimentării, fie prin cea aspirativă. După evaporarea lichidului în capsulă pe baie de apă şi uscare la exicator, reziduul fix astfel constituit se cântăreşte la balanţa analitică, apoi se calcinează; toate substanţele organice vor fi astfel arse. Diferenţa de greutate a reziduului după calcinare reprezintă cantitatea de substanţe organice existente în praf care se exprimă în procente la totalul reziduului fix. Se poate calcula de asemenea proporţia substanţelor minerale aflate în praf faţă de cele organice.

Determinarea compoziţiei chimice

Analiza chimică a pulberilor are drept scop punerea în evidenţă a substanţelor sau elementelor chimice existente în praful cercetat: Fe, Pb, Zn, As, P, compuşi ai fluorului, SiO_2, substanţe gudronate, hidrocarburi, funingini etc.

Analiza chimică a fiecărui element în parte se face după standardele în vigoare.

Existenţa unora dintre aceste substanţe în pulberi le conferă o nocivitate crescută în organism.

În concluzie, pentru a se obţine toate datele necesare aprecierii activităţii pulberilor asupra organismului viu, este necesară o analiză completă a prafului de cercetat. Acestă analiză trebuie să cuprindă atât determinări gravimetrice, cât şi conimetrice, la care se adaugă analiza chimică.

CAPITOLUL IV

POLUAREA SOLULUI

Generalităţi

În concepţia ecologistă modernă, poluarea solului înseamnă orice acţiune care produce dereglarea funcţionării normale a solului ca suport şi mediu de viaţă în cadrul diferitelor ecosisteme naturale sau atropice, dereglare manifestată prin degradarea fizică, chimică sau biofizică a solului, ori apariţia în sol a unor caracteristici care reflectă deprecierea fertilităţii sale, respectiv reducerea capacităţii bioreproductive atât din punct de vedere calitativ cât şi cantitativ.

La evaluarea gradului de depreciere a calităţii solului se are în vedere starea calitativă interioară a solului raportată la întregul ansamblu de implicaţii al acesteia pe o cât mai largă recesiune a lanţului trofic şi a mediului înconjurător: sol - microorganisme - plante superioare - animale - om - societate umană - biosferă. Deci, se iau în calcul o gamă mare de efecte şi consecinţe ale degradării solului în strânsă interdependenţă cu ceilalţi factori ai mediului înconjurător, cu activitatea umană, calitatea vieţii omului, cu întreaga ecosferă.

Din punct de vedere chimic se poate afirma că solul conţine totalitatea substanţelor chimice cunoscute. Solul, se găseşte în interdependenţă reciprocă cu atmosfera, hidrosfera şi biosfera. Ca urmare, cea mai mare parte a acestor elemente chimice trec din sol în aer, dar mai ales în vegetaţie şi apă. Consecinţa

firească a acestui fenomen, este încărcarea mai mare sau mai mică a apei şi a plantelor cu elemente chimice şi în primul rând minerale.

Excesul sau carenţa minerală a solului va determina în mod direct excesul sau carenţă minerală a apei, a alimentelor vegetale, şi în mod indirect, excesul sau carenţa produselor animale şi a omului.

Luându-se în consideraţie diversele surse de poluare a solului ca şi elementele poluante, s-au descris mai multe tipuri de poluare:

- **poluarea organică** - se datoreşte în principal, reziduurilor menajere şi zootehnice, dar şi unor reziduuri industriale provenite mai ales de la intreprinderile alimentare;

- **poluarea industrială** - se datoreşte reziduurilor rezultate din exploatările minerale, din industria siderurgică şi metalurgică, industria petrochimică şi altele. Aceste reziduuri au un conţinut bogat de substanţe chimice potenţial toxice;

- **poluarea radioactivă** - este de dată mai recentă şi constă din depunerile radioactive şi depozitarea pe sol a reziduurilor cu conţinut bogat de izotopi. Cei mai periculoşi sunt cei cu viaţă lungă ca: stronţiul - 90 (26 ani) şi cesiul - 137 (30 ani), dar importanţă au şi iodul - 131, bariul - 140, ceriul - 144, ruteniul - 160, şi alţii emişi de reactoarele nucleare şi care contribuie la radiaţia gamma globală.

În principal, stronţiul radioactiv se concentrează în sol în cantitate mai mare, ca urmare a precipitaţiilor abundente.

El este menţinut în straturile superioare prin forţe electrostatice de unde este antrenat în cazuri de eroziune.

În ceea ce priveşte cesiul radioactiv, acesta este de asemenea, reţinut în

sol, de unde poate trece în anumite plante ca licheni, care în zonele nordice constituie alimentul de bază al renilor.

În ultimul timp, se acordă o importanţă aparte şi carbonului -14 produs în aer sub acţiunea radiaţiilor cosmice. El se poate depozita în sol de unde intră cu uşurinţă în ciclul metabolic al plantelor ajungând ulterior la animale şi om; nu se poate şti, până în prezent, daca poate atinge niveluri suficiente pentru a avea efecte nocive.

Poluarea agricolă - se datoreşte produşilor chimici utilizaţi în agricultură (îngrăşăminte, biostimulatori, antidăunători, etc.).

Cea mai mare parte a acestor substanţe fiind de natură organică, suferă în sol un proces de biodegradare. O parte din aceste produse chimice cum sunt: compuşii cu plumb sau mercur (organo-metalici), sărurile acidului arsenic, produsele organo-clorurate (DDT, aldrin, etc.) se descompun mai greu şi ca urmare a acestui fapt rămân în sol produşi de degradare timp îndelungat. Mai mult chiar, pentru unele dintre aceste substanţe nu se cunoaşte precis dacă produşii intermediari de descompunere au acţiune mai toxică sau mai puţin toxică decât cea iniţială.

2. Recoltarea probelor de sol pentru analiză

Recoltarea probelor de sol pentru analiză este o operaţie foarte importantă de care depinde, în mare măsură, exactitatea rezultatelor.

Probele de sol se recoltează în structură naturală şi în structură artificială. Recoltarea solului în structură naturală (aşa cum este solul aşezat în

natură) interesează în special pe agrotehnicieni, în timp ce recoltarea probei de sol în structură artificială se foloseşte în cercetările de laborator şi se poate realiza mai uşor.

Pentru cercetarea igienico-sanitară, probele de sol se recoltează în structură până la adâncimea de 1 m, sau mai mult, în funcţie de natura solului şi de caracteristicile poluantului urmărit.

Suprafaţa de sol care trebuie cercetată se stabileşte prin delimitarea unei parcele cuprinse între 25-250 m^2, pe care se fixează punctele de recoltare.

Probe de sol individuale se recoltează foarte rar, deoarece este greu de stabilit gradul de poluare a solului prin analiza unei singure probe. În general, recoltările de sol se fac pe probe medii obţinute din mai multe prelevări individuale omogenizate bine.

Pentru determinări efectuate pe sol se folosesc la următoarele rapoarte sol/apă: 1:1; 1:2; 1:5 şi mai rar 1:10 sau 1:20.

Extractul apos 1:5 este cel mai folosit pentru solurile cu textură normală şi fină. Pentru obţinerea acestuia se cântăresc 100 g sol uscat la 105°C . Solul se introduce într-un flacon cu ajutorul unei pâlnii cu gât larg şi scurt şi se toarnă 500 ml AD. Se agită 5 min. până la 30 min., după care se filtrează printr-un filtru curat. Dacă filtratul este tulbure, acesta se refiltrează prin acelaşi filtru până devine limpede. Pentru a obţine filtrate limpezi, primii 10 -15 ml se aruncă.

Extractele apoase de sol se alterează repede şi îşi modifică uşor compoziţia sub influenţa CO_2 din aer. Extractul trebuie analizat imediat, dar se poate păstra 12 ore prin adăugarea câtorva picături de cloroform.

Caracterizarea reacţiei solurilor după valorile pH-ului.

Caracterizarea solului	pH
foarte puternic acid	sub 4,5
puternic acid	4,5 - 5,5
acid	5,5 - 6,0

Instrumente utilizate în recoltarea solului

Pentru recoltarea solului în structură artificială se folosesc fie sonde de diferite tipuri în funcţie de adâncimea la care dorim să efectuăm recoltare şi de natura solului, fie casmale sau lopeţi cu care se sapă un şanţ până la adâncimea dorită de unde se recoltează apoi probe de sol.

Pentru recoltarea solului, se folosesc spatule de metal cu ajutorul cărora se raclează suprafaţa solului.

Solul se recoltează în recipiente de sticlă sau polietilenă cu gâtul larg şi închidere ermetică, spălate în prealabil cu amestec sulfocromic (cele din sticlă) sau cu detergenţi (cele din polietilenă). Se clătesc bine cu apă de robinet, apă distilată şi bidistilată şi apoi se usucă.

Recoltarea probelor de sol

Recoltarea solului de la suprafaţă se efectuează după o prealabilă îndepărtare a prafului, rădăcinilor, frunzelor sau a altor reziduuri ce se găsesc pe suprafaţa solului. Adâncimile care se recomandă pentru recoltarea solului sunt:

izlazuri în contact cu ape reziduale 5 cm; pentru suprafeţe arabile legumicole tratate cu ape reziduale, 20 cm; pentru soluri cu puncte contaminate când există bănuiala unei impurificări, 1 m. Prelevări la adâncimi mai mari sunt necesare la contaminările masive sau la solurile extrem de permeabile.

Frecvenţa recoltărilor

Frecvenţa prelevărilor de sol este în funcţie de scopul cercetării (dacă se urmăreşte autopurificarea şi igienizarea unui sol contaminat, sunt necesare recoltări multiple la diferite etape).

Etapele de recoltare se fixează în funcţie de viteza proceselor ce au loc în sol.

De asemenea, condiţiile meteorologice impun frecvenţa recoltărilor deoarece acestea implică o modificare în populaţia microbiană a solului.

Transportul şi păstrarea probelor

Probele de sol recoltate trebuie să fie însoţite de o fişă de recoltare, care trebuie să cuprindă:

- data când s-a făcut recoltarea;
- localitatea şi denumirea locului de unde s-a recoltat;
- adâncimea la care s-a făcut recoltarea;
- precipitaţiile atmosferice în ziua recoltării;
- scopul analizei;
- numele şi calitatea celui care a efectuat recoltarea;
- felul poluării la care a fost supus solul.

Probele recoltate trebuie ferite de acţiunea razelor solare în timpul transportului şi păstrate în frigider cel mult 24 ore pentru unii indicatori care se modifică în timp cum ar fi: azotul, amoniacul, nitraţii etc. Pentru poluanţii anorganici sau de altă natură care au o persistenţă mai mare de sol, analiza se efectuează pe probe de sol uscate la temperatura camerei.

Pentru uscarea solului la temperatura camerei, se întind foi de material plastic pe suporturi sau mese şi se pune solul fărâmiţat pe cât este posibil într-un strat nu prea gros într-o încăpere ferită de poluări suplimentare.

4.1. DETERMINAREA COMPOZIŢIEI CHIMICE A SOLULUI

Componentele chimice din sol sunt determinate de natura solului de compoziţia rocilor, de structura acestora, precum şi de activitatea biologică şi biochimică ce are loc în sol. Conţinutul substanţelor chimice se reflectă în sursele de apă şi în vegetaţia ce se cultivă pe suprafaţa solului. Prin consumul apei şi vegetaţiei de către populaţie, excesul sau carenţa acestora influenţează negativ starea de sănătate a omului. Astfel, în zonele cu distrofie endemică tireopată s-a observat o carenţă de iod în sol şi respectiv în apă şi vegetaţie. De asemenea, nivelul scăzut al fluorului din sursele de apă ca şi cel în exces se datoreşte prezenţei acestui element în sol în concentraţie scăzută sau sub formă greu solubilă, precum şi concentraţiei crescute, ceea ce are ca rezultat incidenţa crescută a cariilor dentare în rândul populaţiei, respectiv a cazurilor de fluoroză dentară. Compoziţia chimică a solului poate îmbogăţi pânza de apă freatică în nitraţi, prin solubilizarea acestora de către apa de infiltraţie care pătrunde în sol

şi se îmbogăţeşte cu nitraţi, aceştia având un grad mare de solubilitate. Excesul nitraţilor din alimente şi din apă este încriminat de apariţia methemoglobinei la copii sub vârsta de un an supuşi unei alimentaţii artficiale.

În afară de componentele chimice care se datoresc calităţii solului, există numeroase substanţe chimice care îmbogăţesc solul şi care provin în urma poluării datorită activităţii omului. Substanţele poluante din sol sunt de natură organică şi anorganică şi au efecte nocive asupra activităţii biologice din sol, încetinind sau inhibând procesele de autopurificare.

a) Determinarea pH-ului din sol

Generalităţi: pH-ul solului este determinat de natura solului, de procesele biologice şi chimice care au loc în sol, de vegetaţie, îngrăşăminte care se folosesc, acizii minerali şi organici, de bioxidul de carbon care rezultă în sol prin respiraţia vegetalelor, animalelor şi descompunerea substanţelor anorganice sub acţiunea microorganismelor.

În timpul verii pH-ul solului este mai mic, ca urmare a activităţii crescute a microorganismelor care determină acumularea sărurilor minerale şi organice din sol, iar în anotimpurilor mai reci şi bogate în precipitaţii pH-ul este mai crescut.

Reacţia sau pH-ul solului este una din proprietăţile fundamentale ale solului de a menţine o concentraţie activă a ionilor de hidrogen în soluţiile din sol.

Activitatea fizică, chimică şi biologică a solului este direct influenţată de reacţia acestuia.

Valorile de pH, care sunt exprimate numeric, indică între 1-7 o reacţie acidă, între 7-14 o reacţie alcalină, iar valoarea 7 corespunde unei reacţii neutre.

Determinarea pH-ului din sol cu ajutorul hârtiei indicator universal

Se introduc 10 g de sol (de preferinţă proaspăt) într-un balon Erlenmeyer de 200 ml, se adaugă peste el 50 ml apă distilată proaspătă (sau fiartă şi răcită în prealabil dacă este mai veche, deoarece apa utilizată nu trebuie să conţină dioxid de carbon solvit), se astupă balonul cu un dop şi se agită conţinutul lui timp de 3 minute.

Se filtrează apoi suspensia printr-un filtru cantitativ cutat şi în extractul apos obţinut se introduce un fragment de 1-2 cm din hârtia indicator universal, care se ţine cu o pensă de un capăt.

După ce hârtia îşi schimbă culoarea în contact cu extractul, se scoate din extract şi comparând culoarea ei cu gama de culori etalon anexată la ambalajul hârtiei, se poate determina valoarea pH-ului corespunzător culorii obţinute.

Determinarea pH-ului din sol prin metoda electrometrică

- **Pricipiul metodei**: activitatea ionilor de hidrogen creează o tensiune electrică datorită diferenţei de potenţial între un electrod specific care-şi păstrează potenţialul fix la o temperatură constantă (electrodul de calomel) şi un

alt electrod al cărui potențial se modifică în funcție de activitatea ionilor de hidrogen. Determinarea pH-ului constă în măsurarea acestei diferențe de potențial create între cei doi electrozi.

Reactivii și materialul necesar: soluții tampon pentru verificarea aparatului (se pot prepara sau însoțesc aparatul):

- pH-metru cu electrozii necesari;
- pahare Berzelius de 100 cm^3;
- clorură de potasiu (KCl) 0,1 N - se cântăresc 7,44 g clorură de potasiu și se introduc într-un balon cotat de 100 cm^3 cu câțiva cm^3 de apă bidistilată. După dizolvarea completă se aduce volumul cu apă bidistilată până la semn.

Modul de lucru: se cântăresc la balanța tehnică 10 g sol uscat la aer, mojarat și trecut prin sita de 2 mm și se introduce într-un pahar Berzelius; se adaugă 50 cm^3 soluție de clorură de potasiu (KCl) 0,1 N. Se agită timp de 15 minute cu un agitator magnetic, după care se lasă o oră în repaus pentru echilibrare. Folosirea aparatelor pentru determinarea pH-ului se face după instrucțiunile care însoțesc fiecare aparat. Înainte de introducerea electrozilor în suspensia de sol preparată ca mai sus, se agită din nou.

Se citește direct pH-ul, concentrația ionilor de hidrogen, din suspensia de sol.

Determinarea clorurilor din sol

După PARRAKOVA, clorurile din sol pot reprezenta un indicator de poluare recentă a solului.

Metoda MOHR

Principiul metodei: clorurile din extractul de sol sunt precipitate cu o soluţie de azotat de argint în prezenţa cromatului de potasiu ca indicator.

Reactivi şi material necesar:

- soluţie de azotat de argint 0,1 N, se cântăresc 17 g azotat de argint ($AgNO_3$) şi se trec cantitativ într-un balon cotat de 1000 cm^3 cu apă bidistilată; se determină factorul cu o soluţie de clorură de sodiu de aceeaşi normalitate;

- soluţie de cromat de potasiu 10%.

Modul de lucru: se cântăresc 20 g sol proaspăt şi se introduc într-un pahar Berzelius de 200 cm^3. Se adaugă 100 cm^3 apă bidistilată şi se agită timp de 5 minute. Se filtrează printr-un filtru cantitativ. Prima fracţiune din filtrat se aruncă dacă apa nu este perfect clară. Se iau 25 cm^3 din filtrat într-un flacon Erlenmeyer, se diluează până la 50 cm^3 cu apă bidistilată, se adaugă 2-3 picături de cromat de potasiu şi se titrează cu o soluţie de azotat de argint 0,1 N dintr-o microbiuretă, până ce culoarea virează de la galben verzui la galben brun.

Calcul:

$$mg\ Cl^-\ sol\ uscat\ la\ 105^\circ C = \frac{N \cdot f \cdot 3{,}55 \cdot D \cdot K}{g}$$

unde:

N = cantitatea de soluţie de azotat de argint 0,1 N folosită la titrare, în cm^3;

f = factorul soluţiei de azotat de argint 0,1 N;

3,55 = echivalentul în mg Cl^- al unui cm^3 de soluţie de azotat de argint 0,1 N;

D = factorul de multiplicare pentru a calcula concentraţia clorurilor în extractul total de sol;

K = factorul de corecţie pentru umiditate;

g = cantitatea de sol luată în lucru, în g.

4.2. DETERMINAREA SUBSTANŢELOR ORGANICE DIN SOL

Generalităţi

Substanţele organice din sol s-au dovedit a fi un indicator de poluare, în special prin reziduuri animale şi menajere lichide şi solide. Materia organică din sol, este de două feluri:

a) humusul care reprezintă un amestec de complexe organice amorfe de culoare închisă şi care rezultă din descompunerea substanţelor organice, sub acţiunea microorganismelor, atât în condiţii aerobe cât şi anaerobe. Humusul este format din substanţe care rezistă la o descompunere avansată (lignina), din substanţe care se află în stare de descompunere (hemiceluloza,

celuloza şi proteinele), din substanţe care rezultă în urma descompunerii (acizii organici, baze etc.) şi substanţe sintetizate de microorganisme;

b) substanţe organice provenite din poluare.

Metoda calcinării

Principiul metodei: solul, după determinarea umidităţii, se calcinează timp de două ore la temperatura de 600°C.

Materiale necesare:

- creuzete de platină;
- cuptor de calcinare;
- etuvă termoreglabilă.

Modul de lucru: se cântăresc 10 g sol proaspăt şi se introduc într-un creuzet tarat care a fost ţinut în prealabil în cuptorul de calcinare la temperatura de 600°C timp de 1/2 oră. Proba se ţine la etuvă la temperatura de 105°C timp de 16 ore pentru îndepărtarea completă a umidităţii. Apoi, se ţine în exicator 1/2 oră după care se cântăreşte. Creuzetul cu proba de sol uscată se introduce într-un cuptor de calcinare la temperatura de 600°C timp de 2 ore, apoi se pune în exicator 1/2 oră şi se cântăreşte. Diferenţa dintre greutatea probei de sol uscat şi greutatea probei de sol după calcinare reprezintă cantitatea de substanţă organică, care se exprimă procentual.

Calcul:

cantitatea de substanţă organică % sol uscat la 105°C

$$\textit{cant. de subs. organica \% sol uscat la } 105^{o}\ C = \frac{(A-B)\ .\ 100}{A}$$

unde:

A = cantitatea de sol uscat la 105°C în g;

B = cantitatea de sol uscat după calcinare în g.

Observaţii: prin metoda calcinării obţinem valori aproximative ale substanţelor organice, mai ales la solurile bogate în carbonaţi.

4.2.1. Determinarea carbonului organic

Nivelul substanţelor organice din sol este mai bine evidenţiat prin determinarea carbonului organic, decât prin metoda calcinării.

Principiul metodei: substanţa organică este oxidată de bicromat de potasiu la cald în prezenţa acidului sulfuric, excesul de bicromat fiind titrat cu soluţie de sare MOHR.

Reactivi şi material necesar: soluţie de bicromat de potasiu 0,2 N; se cântăresc 9,808 g bicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) uscat peste noapte la 105°C şi se trec într-un balon de 1000 cm^3 cu apă bidistilată. După dizolvare, se

completează balonul la semn cu apă bidistilată;

- soluţie de sare MOHR: se cântăresc 98 g sare MOHR şi se trec într-un balon de 1000 cm^3 cu apă bidistilată. Se adaugă 20 cm^3 H_2SO_4 concentrat (d = 1,84) pentru a împiedica oxidarea ionilor de fier bivalent şi după răcire se completează balonul la semn cu apă bidistilată. Dacă soluţia nu este perfect clară se filtrează. Standardizarea soluţiei de sare MOHR se face faţă de o soluţie de bicromat de potasiu, astfel: se măsoară 10 cm^3 soluţie bicromat de potasiu 0,2 N într-un flacon Erlenmeyer de 250 cm^3, şi se adaugă 8 cm^3 H_2SO_4 conc.; se diluează volumul de trei ori cu apă bidistilată. Se titrează cu o soluţie de sare MOHR în prezenţa a 2-3 picături de feroină. Virajul se obţine de la galben la roşu, trecând prin nuanţa verde.

$$Normalitatea = \frac{cm^3 \text{ bicromat de potasiu} \cdot 0,2}{cm^3 \text{ sare Mohr folositi la titrare}}$$

unde:

0,2 = normalitatea soluţiei de bicromat de potasiu.

- acid sulfuric concentrat, d = 1,84;

- soluţie de feroină: se cântăresc 1,485 g ortofenantrolină şi 0,695 g sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$) şi se dizolvă în câţiva cm^3 de apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 cm^3, apoi se completează la semn cu apă bidistilată.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAȘI

Modul de lucru: după DREWS cantitatea de sol care trebuie luată în lucru şi raportul dintre reactivii introduşi, sunt în funcţie de calitatea solurilor şi redate în tabelul de mai jos.

Natura soluţiilor	Cantitatea de sol (g)	Cantitatea de $K_2Cr_2O_7$ 0,2 N (cm^3)	Cantitatea de H_2SO_4 (cm^3)
Soluri sărace în humus	5	15	10
Soluri humice	5	25	15
Soluri bogate în humus	3	25	15
Composturi de reziduuri	3	50	30
Composturi de gunoi	2	50	30
Composturi de gunoi de vară, nămol obişnuit	0,50	50	30

Se cântăreşte cantitatea de sol după indicaţiile lui DREWS şi se introduce într-un flacon Erlenmeyer. Se adaugă reactivii necesari (bicromatul de potasiu şi acid sulfuric), în proporţiile indicate şi se pune flaconul pe baia de nisip încălzită în prealabil la 170-180°C, timp de 10 minute.

Paralel cu proba se pregăteşte o probă martor, numai cu reactivii utilizaţi în experiment, se acoperă apoi flacoanele cu câte o pâlnie mică şi se încălzesc 10 minute. După răcire, se triplează volumul prin adăugare de apă bidistilată. Se adaugă 2-3 picături de feroină şi se titrează cu sare MOHR standardizată, până ce indicatorul virează de la galben portocaliu prin verde la roşu.

Calcul: conținutul de carbon, în procente, raportat la solul uscat la 105°C este:

$$\frac{(A-B)\ .\ \textit{normalitatea sarii Mohr}\ .\ 0{,}0024\ .\ k\ .\ 100}{g}$$

unde:

A = cantitatea de sare MOHR folosită la titrarea probei martor în cm^3;

B = cantitatea de sare MOHR folosită la titrarea probei de sol;

0,0024 = echivalentul în grame carbon pentru 1 cm^3 soluție de bicromat de potasiu 0,2 N;

g = cantitatea de sol luată în lucru;

k = constanta de corecție pentru umuditate.

PARRAKOVA a dat o relație între gradul de poluare a solurilor și conținutul în carbon, după cum urmează:

- Sol nepoluat 0-1 % carbon organic;
- Sol ușor poluat 1-3 % carbon organic;
- Sol mijlociu poluat 3-4 % carbon organic;
- Sol puternic poluat 4-6 % carbon organic.

4.3. DETERMINAREA AZOTULUI TOTAL DIN SOL

În aprecierea procesului de autopurificare a solului poluat, un rol important îl are și azotul, alături de carbonul organic. Dacă raportul dintre

carbonul organic şi azotul total (C/N) este între 20 şi 30, procesele de autopurificare întâmpină unele dificultăţi din cauza scăderii activităţii microorganismelor care sunt influenţate de prezenţa azotului.

Cantitatea totală de azot din sol este formată din 90 % azot organic şi numai 10 % azot mineral (amoniac, nutriţi şi nitraţi).

Determinarea azotului prin metode KJELDAHL

Principiul metodei: compuşii azotului organic sunt mineralizaţi în prezenţa acidului sulfuric şi a catalizatorilor, azotul este transformat în sulfat acid de amoniu. Sulfatul de amoniu rezultat, în mediu puternic alcalin se scindează cu eliberarea amoniacului care va fi distilat prin antrenare cu vapori şi captat într-un volum cunoscut de soluţie de acid boric sub formă de borat de amoniu.

Reactivi şi materialul necesar:

- acid sulfuric concentrat d = 1,84;
- amestecul catalizator: se cântăresc 100 g sulfat de potasiu şi 10 g de sulfat de cupru ($CuSO_4 . 5H_2O$), se mojarează bine;
- soluţie de acid boric 40%: se cântăresc 20 g de acid boric (H_3O_3B) şi se trec într-un balon cotat de 500 cm^3 cu apă bidistilată. După dizolvare se completează volumul până la semn cu apă bidistilată;
- indicatorul POLONOVSKI: se cântăresc 0,03 g albastru de metilen şi 0,1 g roşu de metil. Se trec într-un balon cotat de 100 cm^3 cu 60 cm^3 de alcool etilic. Se completează apoi la semn cu apă bidistilată. Amestecul de indicator are culoare verde în mediul acid, iar la punctul de viraj culoarea albastru murdar. Se păstrează în sticlă brună;
- soluţia de acid sulfuric 0,1 N se măsoară 2,8 cm^3 acid sulfuric

concentrat d = 1,84 şi se introduce într-un balon cotat de 500 cm^3 în care se află 200 cm^3 apă bidistilată. Se completează apoi volumul până la 500 cm^3 cu apă bidistilată. Soluţia se standardizează faţă de o soluţie cu carbonat de sodiu de aceeaşi normalitate;

- soluţie de hidroxid de sodiu 10 N: se cântăresc 400 g hidroxid de sodiu (NaOH) şi se trec într-un flacon Erlenmeyer, peste care se adaugă 800 cm^3 apă bidistilată. După dizolvare completă şi răcire se trece conţinutul într-un balon cotat de 1000 cm^3 şi se completează până la semn cu apă bidistilată;

- soluţie de fenolftaleină 1%: 1 g de fenolftaleină se introduce într-un balon cotat de 100 cm^3 cu 70 cm^3 alcool etilic, se completează la semn cu apă bidistilată.

Modul de lucru: se cântăresc 3 g sol uscat la aer şi mărunţit, se introduc într-un balon Kjeldahl peste care se adaugă 6 g amestec catalizator (sulfatul de cupru este catalizator iar sulfatul de potasiu ridică punctul de fierbere al acidului sulfuric). Se adaugă 20 cm^3 acid sulfuric concentrat. În gura balonului se pune o pâlnie mică şi apoi balonul se aşează în poziţie înclinată pentru mineralizare. La început încălzirea se face la o flacără mică pentru a evita eliminarea conţinutului din balon (până încetează spumarea) apoi flacăra se măreşte. Se continuă digestia probei până ce coloraţia brună dispare complet. După răcire, conţinutul se trece cantitativ în balonul de distilare al unui aparat PARNAS - WAGNER. Volumul total din balonul de distilare trebuie să ajungă la jumătate, după care se adaugă câteva picături de fenolftaleină 1% şi solutie de hidroxid de sodiu până se obţine virajul roşu (mediul alcalin). Distilatul se prinde într-un flacon Erlenmeyer în care s-au introdus 25 cm^3 soluţie acid boric 4% şi 2-3 picături de indicator POLONOVSKI. Coloraţia indicatorului în acid boric este violet. În timpul distilării, capătul refrigerentului este introdus în lichid (acid

boric). Distilarea se continuă până ce volumul din flaconul Erlenmeyer ajunge la aproximativ de 5 ori volumul inițial. Culoarea indicatorului virează în verde pe parcursul distilarii mediului, datorită amoniacului care se distilă. La sfârșitul distilării se scoate capătul tubului refrigerent din lichid, înainte de a îndepărta flacăra. Se mai lasă un minut să se distile și se spală capătul refrigerntului cu apă bidistilată. Se titrează boratul de amoniu format cu o soluție de acid sulfuric 0,1 N dintr-o microbiuretă până ce indicatorul virează de la verde la albastru murdar.

Calcul:

$$N \text{ total } \% \text{ de sol uscat la } 105^{o}\ C = \frac{N \cdot f \cdot 100 \cdot k \cdot 1{,}4}{g}$$

unde:

N = cantitatea de acid sulfuric 0,1 N folosit la titrare;

f = factorul soluției de acid sulfuric 0,1 N;

k = factorul de corecție pentru umiditate;

1,4 = echivalentul în mg azot a unui cm^3 de sol. de acid sulfuric 0,1 N;

g = cantitatea de sol luată în lucru, în mg.

Observații: prin această metodă se determină azotul organic și cel amoniacal (nitrații și nitriții în procesul de digestie cu acid sulfuric se volatilizează).

Pentru a calcula cantitatea de azot organic se face diferența dintre azotul total obținut prin metoda KJENDAHL și N amoniacal.

CAPITOLUL V

POLUAREA ALIMENTELOR

Generalităţi

Alimentele reprezintă factori de mediu cu o importanţă deosebită în asigurarea sănătăţii omului. Orice organism viu, inclusiv organismul uman, este strâns legat de mediul său înconjurător printr-un permanent schimb de substanţe. Alături de aer şi apă, alimentele constituie factori de mediu esenţiali pentru asigurarea substanţelor necesare desfăşurării în bune condiţii a tuturor proceselor vitale.

Aceste substanţe sunt cunoscute sub denumirea de factori nutritivi sau trofine şi sunt reprezentaţi de proteine, glucide, lipide, săruri minerale şi vitamine. Factorii nutritivi se găsesc în cantităţi variabile în diferite alimente consumate de om şi au în economia organismului o serie de roluri importante ca:

- roluri ENERGETICE prin furnizarea energiei necesare desfăşurării orcărui proces vital;
- rol PLASTIC prin asigurarea sintezei substanţelor proprii organismului şi reînoirea continuă a acestora;
- rol CATALITIC prin favorizarea desfăşurării normale a proceselor biologice care se petrec în organism.

Între nevoile organismului uman în factori nutritivi şi asigurarea acestora prin alimentele consumate, trebuie să existe totdeauna un echilibru. Acest echilibru se referă atât la cantitatea de trofine asigurate organismului prin

alimente, cât şi la calitatea acestora.

Orice dezechilibru apărut în cantitatea factorilor nutritivi, are repercusiuni imediate sau în timp asupra sănătăţii. Datorită complexităţii sale compoziţionale, a posibilităţilor de contaminare biologică, chimică cât şi a nenumăratelor manipulări prin care pot trece în timpul preparării, condiţionării, stocării, desfacerii sau chiar consumului, alimentul este supus riscului de alterare, degradare, impurificare şi insalubrizare.

În sensul folosirii curente, alterarea defineşte un proces în care alimentul îşi modifică proprietăţile organoleptice şi chiar nutritive, dobândind eventual proprietăţi nocive (deşi nu obligatoriu).

Prin impurificare, se defineşte de obicei numai cazul particular al apariţiei unor compuşi, străini de natura alimentului, indiferent dacă este vorba de agenţi biologici sau mecanici. Impurificarea este foarte frecventă, punctul de acces (al agentului impurificant), fiind materia primă, procedeul de condiţionare dar şi etapele de transport, stocaj al produsului finit.

Prin degradare se înţelege situaţia în care alimentul poate pierde din proprietăţile sale nutritive, fără să piardă obligatoriu din însuşirile organoleptice. Astfel, adeseori unul sau mai mulţi factori nutritivi mai fragili pot să dispară sub influenţa unor tratamente intempestive, fără ca acest fapt să se se traducă în modificări organoleptice, deci fără ca acest proces să fie sesizat de consumator, deşi valoarea alimentului scade.

Pierderi şi degradări pot apare prin solubilizarea unor factori nutritivi. În acest fel, pot fi afectaţi şi compuşii termostabili ca: săruri minerale sau trofine calorigene solubile. Aceste pierderi sunt accentuate prin spălarea alimentelor fragmentate, păstrarea în apă şi îndepărtarea soluţiei apoase sau saramurilor. Prin pierderea prioritară a cationilor (mai solubili), se modifică bilanţul mineral al alimentului (acţiune acidifiantă), fără modificări ale proprietăţilor organoleptice,

în majoritatea cazurilor.

Impurificarea, degradarea şi chiar alterarea, aşa cum am arătat mai sus, nu presupune neapărat insalubrizarea alimentului.

Prin insalubrizare se înţelege de fapt transformarea alimentului într-un produs nociv pentru organism. Insolubrizarea la rândul ei, nu presupune neapărat coexistenţa altor modificări (alterare, degradare, impurificare), deşi în mod practic această asociaţie se întâlneşte frecvent.

Astfel, un aliment poate fi insalubrizat prin contaminare microbiologică sau chimică, fără ca aspectul organoleptic sau conţinutul în factori nutritivi să fie afectat.

O semnificaţie aparte pentru sănătatea omului, prezintă poluarea sau aşa-zisa insalubrizare chimică a alimentelor. Principalele căi de pătrundere şi surse de poluare sunt: substanţele biostimulatoare folosite în zootehnie, substanţele care ajung în alimente din ambalaj şi utilaje (toxice, monomeri, plastfianţi etc.); substanţe chimice care se formează în alimente în anumite condiţii, la care se adaugă raportul suplimentar de aditivi alimentari (conservanţi, coloranţi, aromatizanţi etc.).

Procesul de impurificare chimică a alimentelor exercită efecte, atât asupra alimentului (deci în ultimă instanţă tot asupra consumatorului) cât şi asupra sănătăţii celui care consumă aceste produse.

Efectele asupra alimentelor constau în anumite modificări ale proprietăţilor organoleptice sau inactivări şi degradări de factori nutritivi:

- modificări de aromă, de gust sau miros, în urma contaminării alimentului cu elemente odorante sau metalice din ambalaje şi utilaje;
- inactivarea vitaminei C din sursele sau preparatele de legume sub influenţa urmelor impurificatoare de Cu, Fe;
- cantităţile de SO_2 folosite ca aditivi, acţionează distructiv

asupra vitaminei B_1;

- aditivii oxidanţi distrug vitaminele C, A, E şi unele din vitaminele complexului B (B_2, B_6).

Dintre efectele asupra stării de sănătate citãm:

- acţiune alergizantă - consecinţa impurificărilor cu antibiotice a ouălor, laptelui, aimpurificărilor cu unele conservante, antioxidante, aromatizante etc.;

- acţiune antienzimatică (digestivă) care provoacă, în primul rând, tulburări de digestie şi modificări ale coeficientului de utilizare digestivă, consecinţă, a inactivării parţiale sau totale a unor enzime la acest nivel şi care sunt determinate de obicei de substanţele conservante introduse deliberat sau fraudulos în unele alimente;

- acţiunea iritantă şi cheratinizantă la nivelul mucoaselor este consecinţa prezenţei de obicei a unor substanţe conservante, oxidante sau aromatizante (formaldehide, acid salicilic, triclorură de azot, saliciliat de metil etc.);

- acţiunea antienzimatică (specifică sau nespecifică) pe plan metabolic, pentru ilustrarea căreia se poate cita efectul anticolinesterazic al unor pesticide, efectul tiolopriv (inactivarea tiolenzimelor prin blocarea grupării SH) al metalelor grele etc.;

- acţiunea spoliantă şi stresantă prin intermediul solicitării permanente a mecanismelor de detoxifiere, a stocurilor de proteine labile de rezervă ca şi a stocurilor de purine.

Acest gen de efecte metabolice, nu se traduc obligatoriu simptomatic, ci au manifestări nespecifice, afectând potenţialul de reacţie al organismului, încetinesc ritmul de creştere, afectează capacitatea de reproducere, potenţialul imunitar al organismului etc.

PRELEVAREA PROBELOR DE ALIMENTE

A) Pregătirea materialului pentru recoltare

Probele de alimente se vor recolta ţinând seama de natura lor, în general, în sticle sau borcane de sticlă, perfect curate (spălate cu amestec sulfo-cromic sau detergenţi, clătite cu apă distilată şi apoi bidistilată, şi apoi uscate), acoperite cu dopuri noi şi curate sau cu dopuri de sticlă şlefuite sau în pungi de hârtie curate, astfel încât să nu influenţeze compoziţia alimentului şi nici să nu constituie un mijloc prin care să se provoace o alterare rapidă a acestuia.

Dacă produsele sunt conţinute în ambalaje mai mici de 1 Kg sau 1 litru - în cazul produselor lichide, se iau ambalaje originale nedesfăcute.

B) Tehnica recoltării probelor de alimente

Proba reprezentativă trebuie să exprime situaţia întregului lot supus controlului. Acaeastă operaţie este de importantantă pentru interpretarea rezultatelor analitice şi pentru evaluarea reală a calităţii produsului. Prelevarea probei se face ţinând seama de condiţiile concrete existente, de starea de omogenitate, de starea de agregare etc. Din produsele cu structura granulară se vor lua mai multe probe din diferite puncte de la suprafaţă şi din profunzime, care se vor amesteca bine pentru realizarea unei probe omogene perfect. Din produsele lichide proba se va recolta din recipient, numai după ce conţinutul va fi bine omogenizat, prin amestecarea cu un instrument adecvat şi curat. Din produsele solide se vor recolta probe din diferite puncte ale lotului supus

controlului şi din diferite locuri din cuprinsul unui ambalaj sau al unei bucăţi.

Proba medie şi proba de analiză se obţin prin amestecarea cât mai omogenă a tuturor părţilor recoltate. Din proba medie se iau cote părţi pentru analiză. Probele ridicate în ambalaj original, nedesfăcut, vor fi supuse în mod individual examenelor de laborator. Mărimea probei de analizat este, în general, determinată de concentraţia compusului de cercetat, de sensibilitatea metodei de determinare, de capacitatea de prelucrarea a aparaturii.

5.1. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A LAPTELUI

Generalităţi

Compoziţia chimică complexă a laptelui oferă un mediu nutritiv optim pentru dezvoltarea microorganismelor.

Laptele normal, muls chiar în condiţii aseptice, poate conţine microbi. Prezenţa aproape constantă a microorganismelor în lapte se datoreşte atât pătrunderii acestora în mamelă din mediul extern, cât şi filtrării prin epiteliul mamar al microorganismelor pe care le conţine animalul în umorile sale.

Laptele provenit de la animalul sănătos, întreţinut în condiţii igienice şi obtinut după o mulgere igenică până la aseptic, conţine, în mod normal, între 300-600 germeni/ml.

În lapte se găseşte prezentă o microfloră a fermentaţiei lactice (alcătuită din bacterii homo- şi hetero-fermentative, levuri şi mucegaiuri cu o anumită importanţă pentru industria laptelui) şi o microfloră de poluare în care sunt incluse mai multe grupe de bacterii din mai multe familii:

fam. *Enterobacteriaceae*	-	*Escherichia, Aerobacter*
fam. *Bacillaceae*	-	*Bacillus, Clostridium*
fam. *Pseudomonoadaceae*	-	*Pseudomonas*
fam. *Micrococoaceae*	-	*Microcosus*, diverşi enterococi.

Prin lapte se pot transmite o serie de boli ca: tuberculoza, bruceloza, febra aftoasă, antraxul, infecţii stafilococice şi streptococice etc. Din aceste motive controlul microbiologic al laptelui şi produselor lactate se impune cu necesitate pentru a stabili starea igienico-sanitară a produsului.

Laptele poate fi contaminat frecvent cu o serie de substanţe chimice provenite din furaje cum ar fi pesticidele organo-clorurate care au o remanenţă mare şi caracter liposolubil. Datorită caracterului liposolubil există tendinţa concentrării cu prioritate a acestor pesticide în fracţiunile grase ale laptelui.

Din aceste motive analiza curentă a laptelui şi derivatelor din lapte se impune cu necesitate pentru a stabili starea igienico- sanitară a produsului.

A) Determinarea indirectă a numărului de microorganisme din lapte

Proba reductazei determină indirect numărul de microrganisme din lapte, prin măsurarea activităţii lor metabolice. Această probă se poate efectua cu albastru de metilen, resazurină sau verde de Janus.

Proba reductazei cu resazurină

Resazurina este o oxazonă care introdusă în lapte dă o coloraţie albastră. Sub acţiunea microorganismelor din lapte ea este redusă în resorufină de culoare roşie-roz şi apoi în dehidroresorufină incoloră. Pe baza aprecierii nuanţei de culoare la care ajunge amestecul lapte- resazurină după o oră de incubare la 37°C, laptele este clasificat calitativ în 4 grupe.

Nuanţa de culoare	Calitatea laptelui	Clasa
albastru oţel-albăstrui pal	bună	I
violet albăstrui-violet roşu	satisfăcătoare	II
roz-roz spre alb	proastă	III
alb	foarte proastă	IV

Tehnica de lucru: într-o eprubetă obişnuită sterilă se introduce 1 ml resazurină, soluţie apoasă 0,05% sterilă (sterilizată prin tindalizare) proaspăt preparată, peste care se adaugă 10 ml lapte de analizat. Se închide apoi eprubeta cu dop de cauciuc steril, se omogenizează bine conţinutul şi se introduce pentru o oră la 37°C. După incubare, proba se agită din nou pentru uniformizarea amestecului şi se apreciază nuanţa de culoare.

Proba reductazei cu albastru de metilen

Această metodă constă în decolorarea laptelui, în care s-a adăugat albastru de metilen, în raport cu conţinutul în microorganisme. Fenomenul se datoreşte activităţii de oxidoreducere a microorganismelor conţinute în lapte. Cu cât numărul acestora este mai mare şi cu cât activitatea lor este mai intensă, cu atât fenomenul de decolorare va fi mai rapid.

Tehnica de lucru: într-o eprubetă de sticlă (de capacitate 50 ml) se introduc 0,5 ml dintr-o soluție de albastru de metilen proaspăt preparată și 20 ml probă de lapte de analizat. Eprubeta se astupă cu un dop steril de cauciuc și se introduce într-o baie de apă la temperatura de 37°C , la adăpost de lumină. Decolorarea se urmărește la trei intervale de timp: 20 minute, după 2 ore, și după 5 ore și jumătate; analiza poate fi considerată terminată când proba s-a decolorat.

Interpretarea rezultatelor prin acest test se realizează conform tabelului de mai jos:

Intervalul de timp la care a apărut decolorarea	Calitatea laptelui	Clasa	Numărul probabil de germeni la 1ml lapte
peste 5 ore și 1/2	bună	I	sub 500.000
de la 5 ore și 1/2 până la 2 inclusiv	satisfăcătoare	II	de la 500.000 până la 4.000.000
sub 2 ore până la 20 min. inclusiv	proastă	III	de la 4-20 milioane
sub 20 minute	foarte proastă	IV	peste 20 milioane

B) Determinarea sedimentului

Creşterea cantităţii de sediment obţinută prin centrifugarea laptelui constituie de obicei un indiciu al contaminării acestuia cu diverse produse biologice ca: epitelii, fagocite, sânge etc.

Pentru determinarea şi identificarea componentelor sedimentului, se folosesc eprubete de centrifugă conice şi gradate la 0,001 ml şi 0,002 ml care corespund la 0,1 - 2°C Trönsdorf. Se introduc în asemenea eprubete 10 g lapte încălzit timp de 10' pe baia de apă pentru a permite detaşarea elementelor celulare între ele şi detaşarea de miceliile de grăsime. Se centrifughează apoi 10' la 1200 r/min. şi se citeşte grosimea sedimentului. În cazul în care se face examinarea sedimentului, eprubeta se introduce în frigider şi după o răcire puternică se îndepărtează cu ajutorul unei baghete, discul de grăsime superficial şi solidificat, degajându-se cu grijă supernatantul. Examenul acestui sediment se face în felul următor: se întinde, cu ajutorul unei anse de platină o parte a acestui sediment pe o lamă de microscop. Se usucă bine şi se fixează trecându-l prin flacără, iar apoi se colorează 3 secunde cu albastru de metilen preparat din 30 ml soluţie alcoolică 5%, care se diluează la 100 ml. Se spală apoi lama cu apă distilată şi se examinează la microscop. Prezenţa unui număr mare de leucocite, mai ales a polinucleatelor, denotă un lapte provenit de la un animal bolnav mamită.

5.2. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A CĂRNII ŞI DERIVATELOR DIN CARNE

• *Generalităţi*

Carnea este cel mai important aliment de origine animală, atât prin valoarea nutritivă, cât şi prin amploarea consumului. Ea are o valoare plastică

deosebită datorită cantității mari de proteine cu valoare biologică ridicată. Conține, de asemenea, în funcție de specie, de vârstă, de furajarea animalului, ca și de rasă, o cantitate variabilă de lipide (majoritatea trigliceride), vitamine (din complexul B) și unele săruri minerale (fosfor, iod, fluor etc.). Cu excepția unor cantități scăzute de glicogen sau de glucoză, carnea este practic lipsită de glucide.

Carnea, prin componentele sale, este ca și laptele, un aliment foarte perisabil. Ea se transformă relativ rapid, sub influența unor componenți existenți în structura sa, sau sub influența enzimelor elaborate de microorganismele care o contaminează. Procesul de transformare apare imediat după sacrificarea animalului. În țesuturile animalului sacrificat, se desfășoară modificări biochimice care afectează natura și calitatea acestor țesuturi.

Anaerobii facultativi ca *Pseudomonas putrefaciens*, *Flavobacterium elastolicum*, *Proteus vulgaris*, determină și ei producția masivă de cadaverină, indol, scatol etc. care se produc pe seama catabolizării peptidelor cu greutate moleculară mică. Degradarea bacteriană poate determina însă și un alt tip de modificări care este de obicei însoțit sau manifestat de procese de coagulare și lichefiere a proteinelor, ca și degradarea selectivă a proteinelor extracelulare (elastină și colagen).

Procesul de alterare este facilitat în afară de temperatură, și de acțiunea apei, de presiunea osmotică, de pH, și de potențialul redox al alimentului.

Cunoașterea acestor transformări este utilă practic, deoarece prin identificarea unor asemenea compuși se poate evalua gradul de alterare al cărnii ca și salubritatea ei.

Prelevarea probelor

Din carnea provenită de la animalele de măcelărie, probele se recoltează în felul următor: în cazul carcaselor suspecte se recoltează şi zonele ce prezintă modificări; dacă nu prezintă modificări, recoltarea se face recoltarea din musculatura cervicală dintre vertebra a patra şi a cincea, din musculatura spetei pentru sfertul anterior, iar pentru sfertul posterior, din musculatura internă a pulpei. Proba trebuie să fie de circa 250 - 300 g şi recoltată sub forma unei felii care să cuprindă toate structurile musculare până la os; după caz, se va recolta şi un os lung întreg sau porţiuni de oase cu măduvă. Fiecare probă va fi împachetată în hârtie pergament şi i se va aplica o etichetă cu datele necesare identificării (numărul probei, al lotului, al carcasei, locul de unde s-a recoltat proba etc.). Probele astfel pregătite se introduc în cutii de tablă sau din lemn şi se transportă imediat la laborator, luându-se toate măsurile ca în timpul transportului să nu aibă loc modificări.

Pentru mezeluri, se scot din mijlocul bucăţilor (1/3 din numărul bucăţilor luate pentru examenul organoleptic, dar nu mai puţin de trei bucăţi), probe în cantitate de 200 -300 g, se introduc în borcane de sticlă curate şi uscate care se închid etanş sau se împachetează în celofan, hârtie pergament sau folie de polietilenă, se etichetează se sigilează şi se trimit la laborator pentru analiză. Probele ajunse la laborator se pot păstra maximum trei ore la frigider.

Pentru analiză, probele recoltate se trec de două ori prin maşina de tocat carne sau se toacă mărunt cu un cuţit (bucăţi cu diametrul de 2 - 3 mm), după care se omogenizează bine. Probele de carne se toacă în totalitate, iar din preparatele din carne se recoltează minimum 100 g. La preparatele în membrană,

aceasta este îndepărtată în prealabil, iar proba astfel pregătită se introduce într-un recipient care se închide etanş (borcan de sticlă, fiolă de cântărire etc.), servind la toate determinările.

Determinarea amoniacului din carne şi derivatele sale

Identificarea NH_3 cu reactiv Nessler

Principiu: Amoniacul formează cu tetraiodomercuriatul de potasiu un precipitat galben sau o coloraţie galbenă, în funcţie de concentraţia acestuia din probă.

Reactivi: Reactivul Nessler. Se dizolvă 5 g de iodură de potasiu în puţină apă fierbinte. Se adaugă apoi o soluţie fierbinte de clorură mercurică până ce precipitatul de iodură mercurică format (care se dizolvă prin agitare), rămâne ca atare. Imediat, la apariţia excesului de precipitat nedizolvat sub forma unui precipitat gălbui, se încetează adaosul. După răcire, soluţia se separă prin decantare într-un balon de 100 ml, se adaugă 15 ml hidroxid de potasiu dizolvat în 30 ml apă şi se aduce la semn. După aceea se adaugă 0,5 ml soluţie saturată de clorură mercurică şi se lasă să se depună precipitatul. Se decantează supernatantul şi se păstrează în sticlă brună. Reactivul devine inutilizabil dacă se tulbură.

Modul de lucru: Din proba de analizat pregătită ca mai sus, (prin tocare repetată), se cântăresc 10 g la balanţa tehnică şi se titrează cu 100 ml apă într-un pahar Berzelius. Se lasă la temperatura camerei 10 -15 minute, agitându-se din

când în când uşor. Se filtrează sau se decantează şi din soluţia limpede obţinută se introduce într-o eprubetă 1 ml extract, adăugându-se cu picătura reactiv Nessler agitând şi observând schimbarea aspectului soluţiei după fiecare adaos. În cazul în care aspectul acestuia s-a schimbat după adaosul a 10 picături, proba se consideră negativă. În cazul în care apare un uşor precipitat şi o coloraţie galbenă la adăugarea a minim 6 picături, proba se consideră slab pozitivă. În cazul în care aceste modificări apar la adăugarea primei picături sau la adăugarea celei de a doua picături, proba se consideră pozitivă. În cazul cărnii proaspete, proba de analiză trebuie să fie negativă.

5.3. ANALIZA FIZICO - CHIMICĂ A CEREALELOR ŞI DERIVATELOR DE CEREALE

Generalităţi

Cele mai cunoscute cereale din ţara noastră sunt grâul şi porumbul, după care urmează orezul, secara, ovăzul şi orzul. Conţinutul lor în substanţe nutritive variază în limite restrânse de la o specie la alta, iar repartiţia în interiorul bobului este foarte diferită.

În general, cerealele nu se consumă ca atare, ci sunt supuse în prealabil la diferite prelucrări industriale în urma cărora se obţin crupe (seminţe decorticate, de exemplu orez decorticat, arpacaş din grâu sau orz etc.), griş, făină (zdrobirea şi transformarea boabelor într-o masă pulverulentă cu particule mai mari sau mai mici, prin măcinare), fulgi (prin laminarea boabelor de cereale decorticate şi prăjite sau opărite cu vapori de apă), produse expandate(obţinute fie prin încălzirea bruscă a seminţelor sau crupelor, fie prin detonare: făina uşor

umezită se supune unei procesiuni foarte mari, urmată de o trecere bruscă la presiune obişnuită, ceea ce provoacă o destindere a aerului comprimat şi transformarea într-un corp spongios).

Cea mai mare parte din făina de grâu şi secară se consumă sub formă de pâine. Pâinea se obţine prin fermentarea şi coacerea aluatului preparat prin amestecarea făinii proaspăt cernută cu apă, drojdie de bere şi sare.

În lanurile de cereale, adesea, cresc şi alte plante, cum sunt: neghina, rapiţa sălbatică, etc., ale căror seminţe se pot găsi printre boanele de cereale şi dacă nu sunt îndepărtate înainte de măcinare, pot duce la apariţia de intoxicaţii. Boabele de cereale pot fi impurificate cu o serie de corpuri străine cum ar fi: praf, nisip, resturi de plante (paie, pleavă) etc.

Fiind sărace în apă, cerealele se pot păstra timp îndelungat. Totuşi, dacă nu se respectă anumite condiţii la recoltare şi depozitare ele se pot altera. Fiind ţesuturi vii, continuă să respire, adică să absoarbă oxigen şi să elibereze bioxid de carbon, apă şi căldură, care dacă nu se pot degaja în masa produselor depozitate (depozitare în grămezi mari, în magazii sau silozuri umede cu o ventilaţie defectuoasă), fac să crească temperatura şi umiditatea, care duc la fenomenul de încingere sau la germinare, mucegăire, fermentare şi alte modificări nedorite.

Cerealele cu umiditate mare, închise şi germinate, constituie medii favorabile dezvoltării mucegaiurilor, drojdiilor şi bacteriilor. Mucegăirea şi fermentarea înrăutăţesc proprietăţile organoleptice şi de panificaţie.

Cerealele pot fi atacate şi de diferiţi paraziţi animali: gărgăriţe, gândaci, fluturi, acarieni, sau vegetali; cărbunele (*Ustilago cargo*), mălura (*Tilletia sp.*), rugina brună (*Puccinia recondita*), rugina galbenă (*Puccinia striiformos*) etc., care deşi nu sunt patogeni pentru om, pe de o parte, iar pe de altă parte, consumă din substanţele nutritive micşorându-se astfel puterea de panificaţie a făinii

Deoarece în timpul coacerii pâinii, temperatura în interiorul aluatului nu depăşeşte 98 - 96°C (deşi cuptoarele sunt încălzite la 200 -300°C), în pâine pot rămâne unele microorganisme termofile şi sporii unor bacterii ca de exemplu cele din genul *Bacilus* (*B. subtilis, B. megatherium, B. mezentericus*). La cald, sporii trec în forme vegetative care hidrolizează atât amidonul cât şi proteinele provocând aşa-numita **"boală filantă"** a pâinii. Miezul se înmoaie, devine lipicios, cu miros respingător şi, la rupere se întinde sub forma unor filamente.

Pentru a preveni efectele negative menţionate, este necesar ca recoltarea acestor produse să se facă în condiţii corespunzătoare. Apoi, în condiţiile unei agriculturi moderne se impune aplicarea unor tratamente chimice pentru combaterea diferiţiilor dăunători (paraziţi animali, vegetali, buruieni). Aplicarea tratamentelor chimice, dacă nu este, însă, corect executată, prezintă riscul remanenţei acestor compuşi în produsele finite şi deci riscul provocării unor intoxicaţii.

Prelevarea probelor

Probele de făină se scot cu o sondă care se introduce pe la gura sacului; din loturi de până la 10 saci se iau probe din fiecare sac; din loturi de 11 - 50 saci se ia câte o probă din 5 în 5 saci; din loturi mai mari de 50 de saci se iau din 10 în 10 saci.

Probele elementare astfel obţinute se amestecă între ele constituind proba brută a lotului. Proba brută se aşterne într-un strat de formă pătrată cu grosimea (uniformă) de cca 5 m; pătratul se împarte prin diagonale în 4 (patru) triunghiuri din care se elimină 2 (două) opuse. Se reface pătratul din triunghiurile reţinute şi se repetă eliminarea a două triunghiuri opuse, până ce proba se reduce la cca. 2 kg, formând proba de laborator care se împarte în două probe aproximativ egale, se ambalează bine fiecare într-un vas de sticlă care se închide ermetic, se

sigilează şi se etichetează, una din probe se trimite la laborator pentru analiză şi cealaltă se păstrează în intreprinderea producătoare timp de 30 zile, pentru a servi în caz de nevoie, la contraanaliză.

Pentru verificarea calităţii pâinii se iau 10 bucăţi la întâmplare, din diferite părţi ale lotului. Analiza fizico-chimică se execută asupra unei pâinii întregi, indiferent de mărime. Analiza trebuie efectuată la cel puţin 3 ore de la scoaterea pâinii din cuptor şi la cel mult 20 ore. Analiza fizico-chimică executată după un interval mai mare de 20 ore este numai orientativă. Proba destinată analizei fizico-chimice se ambalează, după ce s-a răcit, în hârtie impermeabilă sau în hârtie obişnuită şi i se ataşează, prin sigilare, o etichetă cu datele corespunzătoare.

Determinarea aciditătii făinii

Metoda suspensiei în apă

5 g cântărite la balanţa tehnică se introduc într-un flacon Erlenmeyer de 200 cc cu dop rodat, se adaugă 2-3 picături soluţie alcoolică de fenolftaleină şi se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 N până la coloraţie roz care persistă 1 minut. Aciditatea se exprimă în grade % (un grad de aciditate reprezintă aciditatea neutralizată de 1 cc soluţie hidroxid de sodiu 1 N).

Determinarea aciditătiii pâinii

Se cântăresc la balanţa tehnică 25 g miez de pâine, se fărâmiţează bine, se introduc într-un flacon Erlenmeyer de 500 cc cu dop rodat, peste care se adaugă 50-95 cc apă distilată şi se omogenizează cu o baghetă de sticlă prevăzută

la capăt cu un cauciuc; se adaugă apă distilată până la 200 cm^3, se agită 3minute şi apoi se adaugă apă distilată până la 250 cm^3, pe pereţii flaconului, pentru a aduce toate particulele în lichid. Se lasă în repaus 5 minute, apoi din lichidul supernatant clar, se iau 50 cm^3 şi se introduc într-un flacon Erlenmeyer de 200-250 cc, se adaugă 2-3 picături de soluţie alcoolică de fenolftaleină şi se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 N până la apariţia culorii roz pal care persistă 30 secunde.

Aciditatea se exprimă în grade la 100 g probă. Un grad de aciditate reprezintă aciditatea din 100 g probă neutralizată de 1 cc soluţie de hidroxid de sodiu 1 N.

5.4. ANALIZA FIZICO - CHIMICĂ A MIERII

Generalităţi

Mierea este un produs preparat de albine din nectar, sucuri dulci sau mană şi din substanţe secretate de glandele salivare ale albinelor. Nu poate fi dată denumirea de miere produsului obţinut prin hrănirea albinelor cu zahăr sau siropuri dulci: de nectar, de mană. Se consideră că este mai puţin valoroasă mierea de mană decât mierea de nectar. În general, mierea de mană are un conţinut mai mare de dextrine decât cea de nectar. Pentru recunoaşterea mierii de mană s-au propus câteva teste.

Determinarea provenienței mierii

1. Testul cu alcool etilic

Într-o eprubetă cu dop rodat se dizolvă 1 g miere într-un miligram de apă distilată, se adaugă 10 ml alcool etilic 96% și se agită bine; în cazul prezenței mierii de mană, soluția se tulbură și după un timp se depune un sediment pe fundul eprubetei. Dacă conținutul în mană este redus, atunci amestecul doar se închide la culoare, fără a se depune.

2. Testul cu apă de var

Într-o eprubetă cu dop rodat se dizolvă 1 g miere într-un ml de apă distilată, se adaugă 2 ml apă de var (proaspăt stins) și se încălzește la flacără până la fierbere. În cazul mierii de mană, amestecul se închide la culoare și se depune un sediment la fundul eprubetei.

Decelarea falsificării mierii

Mierea de albine este un aliment ce poate fi ușor falsificat cu diverse produse ca: sirop de zahăr, glucoză, sirop de amidon, făină, griș, cretă etc.

Substanțele străine se pot decela prin dizolvarea mierii în apă; în timp ce mierea se dizolvă, impuritățile se depun pe fundul eprubetei sau se ridică la suprafață.

Determinarea zaharozei constituie un indicator prețios în aprecierea calității mierii. Astfel mierea de nectar conține cca 5% zaharină; mierea de mană până la 10%; în mierea de albine hrănite cu sirop de zahăr, conținutul în zaharoză ajunge la 25%; mierea falsificată cu zahăr invertit conține zaharoză între

10-45%; în cazul falsificării cu sirop de zahăr obişnuit, conţinutul de zaharoză este crescut.

Falsificarea mierii cu sirop de zahăr se poate decela prin adăugarea la soluţia apoasă de miere a unei soluţii de $AgNO_3$; în cazul mierii falsificate se obţine un sediment alb. Se mai poate proceda în felul următor: la 5 cm^3 soluţie apoasă de miere 20% se adaugă 2,5 g acetat de Pb şi 22,5 cc alcool metilic; formarea unui sediment alb gălbui abundent, indică falsificarea cu sirop de zahăr.

Testul cu resorcină

5 g miere se freacă într-un mojar cu puţin eter etilic. Soluţia eterică se decantează într-un pahar Berzelius sau într-o capsulă la sec. La reziduu se adaugă 2-3 picături soluţie proaspăt preparată de resorcină 1% în acid clorhidric d = 1,125; apariţia unei colorаţii portocalii până la roşu vişiniu, indică prezenţa hidroximetilfurfurolului. Reacţia poate fi negativă dacă invertirea s-a făcut pe cale enzimatică sau dimpotrivă, reacţia poate fi pozitivă fără ca mierea să fie falsificată cu sirop de zahăr invertit, datorită prezenţei unor uleiuri volatile sau altor aldehide.

Falsificarea mierii cu făină, amidon, griş, dextrine, poate fi decelată prin adăugarea la soluţia apoasă (10% în apă distilată) a 1-2 picături soluţie Lugol; apariţia unei colorаţii albastre indică o reacţie pozitivă.

Falsificarea cu cretă se evidenţiază adăugând într-o eprubetă la soluţia apoasă de miere câteva picături de acid clorhidric sau acetic; apariţia efervescenţei indică reacţie pozitivă.

5.5. ANALIZA FIZICO - CHIMICĂ A BĂUTURILOR ALCOOLICE

Elementul comun al diferitelor băuturi alcoolice îl constituie prezenţa în proporţii variabile a alcoolului etilic. Deşi bogate în apă, băuturile au o compoziţie destul de complexă.

Berea, băutură alcoolică nedistilată conţine 88-94% apă şi 12-6% extract, care este format din: glucide 4-5 g%; substanţe proteice 0,2-0,7 g5%, elemente minerale 0,1-0,4% din care potasiu 30-100 mg, calciu 6-16 mg, Mg, Fe, Na, Cu, Zn etc., vitamine (B_1, PP, B_2, B_6, acid pantotenic, biotină, inozitol, acid folic), substanţe amare, substanţe tanante, glicerol, acizi, substanţe colorate, aromatice. Concentraţia alcoolică variază între 0,8-1,8% în berea caramel şi până la 5,4% în berea tip Porter.

Vinul, băutură alcoolică nedistilată are o concentraţie alcoolică ce variază între 8-14% pentru vinurile naturale şi poate ajunge până la 18% la vinurile alcoolizate. Extractul vinului variază între 1,5-2,0% pentru vinurile albe, 2,0-3,0 g% pentru cele roşii, fiind mai mare la vinurile dulci.

Extractul este compus din glucide, hexoze, 0,1-0,2 g%, elemente minerale 0,15-0,30 g% (K, Mg, Ca, Na, Fe, cantităti mici de Al, Cu, As, Zn, Si, Mn, Pb şi uneori Cl^-, SO_4^{--}, F^-, Br^-, I^-, B), substanţe tanante, glicerol, acizi, substanţe colorate, substanţe aromatice, se găsesc vitamine (PP, B_1, B_6, biotină, inozitol, acid ascorbic etc.).

Băuturile alcoolice distilate, cunoscute şi sub numele de rachiuri au o compoziţie mai puţin complexă. Concentraţia alcoolică variază în limite foarte largi 20-50% şi chiar mai mult. Extractul are valori foarte mici, în general sub

1 g% dar în cazul lichiorurilor poate depăşi 4 g%.

Consumarea de băuturi alcoolice poate fi urmată de efecte negative asupra organismului (gastrită, ciroză, tulburări psihice şi neurologice, tulburări degenerative la descendenţi etc.). La acţiunea exercitată de alcoolul etilic se asociază cele ale altor componenţi nocivi care se formează în timpul proceselor de fermentaţie alături de alcolul etilic sau care ajung în băuturi pe diverse alte căi fiind absorbite o dată cu alcoolul. Acestea pot contribui sensibil la creşterea toxicităţii băuturilor alcoolice prin acţiuni nocive directe şi independente sau prin potenţare reciprocă şi însumarea efectelor la cele datorate alcolului.

În timpul fermentaţiei alcoolice, din procese secundare, rezultă în bere, vin, borhot de fructe, o serie de compuşi toxici ca de exemplu alcoolul metilic, alcooli superiori, aldehide, esteri, furfurol etc.

Alcoolul metilic rezultat din hidroliza pectinei este mai toxic decât alcoolul etilic, el se menţine un timp mai îndelungat în organism comparativ cu alcoolul etilic şi pe de altă parte se transformă în aldehidă formică şi apoi acid formic (în vin).

Alcooli superiori sunt alcoolii care conţin mai mult de 2 atomi de carbon în moleculă. Toxicitatea alcoolilor superiori este de 3,5-18 ori mai mare decât a etanolului.

Aldehidele sunt reprezentate în principal prin aldehida acetică, a cărei toxicitate este de 10 ori mai mare decât a etanolului.

Esterii, au o toxicitate variabilă, care scade cu creşterea greutăţii moleculare.

În timpul procesului tehnologic mai pot ajunge în băuturi diferite substanţe nocive, fie contaminând întâmplător produsele, fie introduse intenţionat.

Determinarea concentraţiei în alcool etilic a băuturilor alcoolice

Metoda prin distilare simplă cu ajutorul alcoolmetrului

Se măsoară cu mare exactitate 200 ml de produs alcoolic (vin etc.), se trece printr-un balon de distilare unde se leagă acizii volatili prin neutralizarea probei cu NaOH sau preferabil cu o soluţie de $Ca(OH)_2$ 120 mg CaO/l. În felul acesta acizii volatili sunt solidificaţi, împiedicându-se antrenarea lor în vapori. Se montează balonul de distilare la un refrigerent cu bule scurt pentru refluxare parţială. În continuare se montează un refrigerent descendent cu mare capacitate de răcire. Capătul superior al refrigerentului pătrunde prin intermediul unei alonje efiliate într-un balon cotat receptor (200 ml) care este la rândul lui răcit într-un vas cu apă rece sau gheaţă şi are cca. 25 ml apă pe fund pentru a asigura scufundarea alonjei în lichid. Se spală cu puţină apă refrigerentul şi alonja, lăsând să se scurgă şi aceasta în balonul cotat şi se aduce la semn cu apă. Se omogenizează sedimentul şi se trece într-un cilindru gradat, făcându-se citirea concentraţiei alcoolice cu un alcoolmetru potrivit, ţinând cont de corecţiile de temperatură corespunzătoare.

Aciditatea volatilă

Se fierbe la reflux 50 ml probă de băutură timp de 20 minute, şi se răceşte. Se spală refrigerentul, iar balonul se conectează la un aparat de antrenare cu vapori. Se distilă şi se colectează 200 ml distilat. Se adaugă 3-4 picături fenolftaleină şi se titrează cu NaOH până la apariţia coloraţiei slab roz timp de 30". În condiţiile antrenării efectuate ca mai sus, există riscul interferării SO_2 liber sau legat de produs. $SO_2 + H_2O$ formează acidul sulfuros care consumă hidroxidul de sodiu determinând rezultate finale mai mari. Pentru a evita acest inconvenient, SO_2 va fi oxidat cu o soluţie de iod. În acest scop se adaugă în distilat după titrare câteva picături de HCl concentrat + 1 ml amidon + 2 ml KI 10% proaspăt preparat. Se titrează apoi cu o soluţie de 0,01 N I_2 până la virajul slab albastru. Pentru hidroliza SO_2 legat cu acetaldehidă sau alţi compuşi organici ce conţin grupări carbonilice libere, se adaugă în probă câteva grame de bicarbonat de sodiu, până ce culoarea albastră dispare şi se continuă titrarea cu iod până la reapariţia culorii albastre.

Observaţii: aciditatea ridicată a băuturilor alcoolice este de obicei indiciul unei alterări determinate mai ales de activitatea intensă a microorganismului Acetobacter sp.. Totuşi, datele trebuiesc interpretate prudent, deoarece vinurile în special, pot avea aciditatea ridicată şi din alte motive.

BIBLIOGRAFIE

1. BARNEA, M., URSU, P., 1969 - ***Protecţia aerului împotriva impurificării cu pulberi şi gaze***, Editura Tehnică, Bucureşti.

2. COTRĂU, M., GHIMICESCU, C., 1968 - ***Lucrări practice de toxicologie***, Iaşi.

3. GHIMICESCU, GH., 1973 - ***Chimie sanitară***, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

4. GHIMICESCU, GH., HÎNCU, I., 1973 - ***Chimia şi controlul poluării apei***, Editura Tehnică, Bucureşti.

5. IONESCU, A. ŞI COLAB., 1973 - ***Efectele biologice ale poluării mediului***, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti.

6. IONESCU, T. ŞI COLAB., 1968 - ***Analiza apelor***, Editura Tehnică, Bucureşti.

7. IONESCU MĂRIOARA, CUŞA VIORICA, 1988 - ***Îndrumar metodologic de toxicologie acvatică***, Intitutul de Cercetări şi proiectări pentru gospodărirea apelor.

8. LEALIKOV, L., 1963 - *Metode fizico-chimice de analiză*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

9. LUPAŞCU GH., RUSU C., 1995 - *Caiet de lucrări practice de pedagogie*, Editura Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi.

10. MĂNESCU, S., CUCU, M., MONA-LIGIA DIACONESCU, 1978 - *Chimia sanitară a mediului*, vol. I, Editura Medicală, Bucureşti.

11. MĂNESCU, S., DUMITRESCU, H., ZENOVIA BĂRBUŢĂ, MONA-LIGIA DIACONESCU, 1982 - *Chimia sanitară a mediului*, vol. II, Editura Medicală, Bucureşti.

12. MOGOŞ, GH., 1981 - *Intoxicaţii acute - Diagnostic şi tratament*, Editura Medicală, Bucureşti.

13. NEGOIU, D., KRIZA ANGELA, 1977 - *Poluanţi anorganici în aer*, Editura Academiei R. S. R., Bucureşti.

14. PĂTROESCU, G., CĂNESCU, I., 1980 - *Analiza apelor*, Editura Scrisul Românesc, Craiova.

15. PEREGAUD, E.A., BIHOVSKAIA, M.S., CHERUET, E.V., 1965 - *Metode rapide de determinare a susbtanţelor nocive din aer*, Editura Tehnică, Bucureşti.

16. RÎPEANU, M., 1979 - *Prevenirea acţiunii factorilor poluanţi asupra*

animalelor şi produselor de origine animală, Editura Ceres, Bucureşti.

17. STEPHENS, E.R., 1969 - *Advances in environmental sciences*, vol. I, Editura J. N. Pitts and R. L. Metealf, New York.

18. VAICUM LIDIA-MARIA, 1981 - *Epurarea apelor uzate cu nămol activ*, Editura Academiei R. S. R., Bucureşti.

19. ZAMFIR, GH., 1974 - *Poluarea mediului ambiant*, Editura Junimea, Iaşi.

20. * * *, 1975 - *Determinarea fenolilor din apă*, STAS 10 266/1975.

21. * * *, 1975 - *Determinarea pH-ului*, STAS 6325/1975.

22. * * *, 1975 - *Metodă volumetrică de dozare a fosforului total*, STAS 6182/38.

23. * * *, 1982 - *Determinarea durităţii, alcalinităţii şi aciditătii*, STAS 7313.

24. * * *, 1984 - *Îndrumar metodologic pentru urmărirea evoluţiei calităţii apelor prin intermediul analizelor biologice*, Consiliul Naţional al Apelor, I. C. P. G. A.

CUPRINS

CUVÂNT ÎNAINTE

CAP. I ORGANIZAREA ŞI DOTAREA LABORATORULUI DE POLUAREA ŞI PROTECŢIA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR *5*

1.1. AMENAJAREA ŞI DOTAREA LABORATOARELOR 5

1.2. TEHNICA DE LUCRU ÎN LABORATOR ŞI MĂSURI DE SECURITATEA MUNCII 7

1.3. ACCIDENTE SURVENITE LA LOCUL DE MUNCĂ 12

1.4. MĂSURI DE PRIM-AJUTOR 13

CAP. II POLUAREA APEI *15*

2.1. DETERMINĂRI FIZICO-CHIMICE ALE APEI 15

2.1.1. Determinarea proprietăţilor organoleptice ale apei 23

2.1.2. Determinarea proprietăţilor fizice 27

2.2. DETERMINAREA PROPRIETĂŢILOR FIZICO-CHIMICE ALE APELOR 39
2.2.1. Determinarea pH-ului apei 39
2.2.2. Determinarea potenţialului redox 46
2.2.3. Determinarea alcalinităţii apei 47
2.2.4. Determinarea acidităţii apei 49
2.3. DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE GAZE DIZOLVATE ÎN APĂ (O_2, CO_2, CONSUMUL BIOCHIMIC DE OXIGEN) 51
2.3.1. Determinarea conţinutului de oxigen 52
2.3.2. Determinarea consumului biochimic de oxigen (CBO) 60
2.3.3. Determinarea conţinutului de bioxid de carbon 62
2.3.4. Determinarea calitativă a hidrogenului sulfurat (H_2S) 68
2.4. DETERMINAREA CONCENTRAŢIILOR SOLUŢIILOR PRIN PROCEDEE COLORIMETRICE (FOTOCOLORIMETRIE, SPECTROFOTOMETRIE) 69
2.4.1. Determinarea concentraţiilor soluţiilor prin procedeee colorimetrice 83
2.4.2. Determinarea durităţii temporare, permanente şi totale a apelor 85

2.5. DETERMINAREA CLORULUI 92
2.6. DETERMINAREA AMONIACULUI 96
2.7. DETERMINAREA NITRAŢILOR 100
2.8. DETERMINAREA NITRIŢILOR 106
2.9. DETERMINAREA SULFULUI ŞI
ANIONILOR DERIVAŢI 110
2.10. DETERMINAREA FOSFAŢILOR ŞI
POLIFOSFAŢILOR 118
2.11. DETERMINAREA POLUANŢILOR DE
NATURĂ ORGANICĂ 124
2.12. DETERMINAREA FENOLILOR 129
2.13. DETERMINAREA DETERGENŢILOR 133
2.14. METODE DE ANALIZĂ BIOLOGICĂ
PENTRU APRECIEREA CALITĂŢII APELOR 139
2.14.1. Metoda de determinare a
bonităţii apelor 141
2.14.2. Metoda de determinare a
stării de curăţenie relativă
a apelor 147
2.14.3. Metoda deficitului de
specii 150
2.14.4. Metoda valenţei saprobe 151
2.14.5. Consideraţii ecologice utile
pentru interpretarea rezultatelor
analizelor biologice 153

2.15. METODOLOGIE SPECIFICĂ DE EVIDENŢERE ŞI ESTIMARE A ACŢIUNII POLUANŢILOR TOXICI ASUPRA ORGANISMELOR ACVATICE 159
2.15.1. Acţiunea poluanţilor toxici asupra organismelor acvatice producătoare (testul asimilaţiei, testul producţiei nete de oxigen, testul dezvoltării algelor) 159
2.15.2. Acţiunea poluanţilor toxici asupra organismelor acvatice consumatoare (metoda deficitului de specii) 166
2.15.3. Acţiunea poluanţilor toxici asupra organismelor acvatice descompunătoare (metoda diluţiilor în plăci cu geloză 168

CAP. III POLUAREA AERULUI *173*
3.1. METODE DE DETERMINARE A PULBERILOR DIN AER (METODE GRAVIMETRICE ŞI CONIMETRICE) 176
3.2. MĂSURAREA DIMENSIUNILOR PARTICULELOR DE PRAF 181
3.3. DETERMINAREA SUBSTANŢELOR ORGANICE ... 183

CAP. IV POLUAREA SOLULUI 184
4.1. DETERMINAREA COMPOZIŢIEI CHIMICE (pH-UL, CLORUL) 190
4.2. DETERMINARA SUBSTANŢELOR ORGANICE: CARBONUL ORGANIC 195
4.3. DETERMINAREA AZOTULUI TOTAL 200

CAP. V POLUAREA ALIMENTELOR *204*
5.1. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A LAPTELUI 209
5.2. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A CĂRNII ŞI DERIVATELOR DIN CARNE 213
5.3. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A CEREALELOR ŞI DERIVATELOR DE CEREALE 217
5.4. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A MIERII 221
5.5 ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A BĂUTURILOR ALCOOLICE 224

BIBLIOGRAFIE *228*

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tiparul executat la Centrul de multiplicare
al Editurii Universităţii «Al. I. Cuza»

Format: 61x86/16
Coli tipo: 14,75
Apărut: 1997
Comanda: 50

BCU "ASIGENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

LEI 15.200